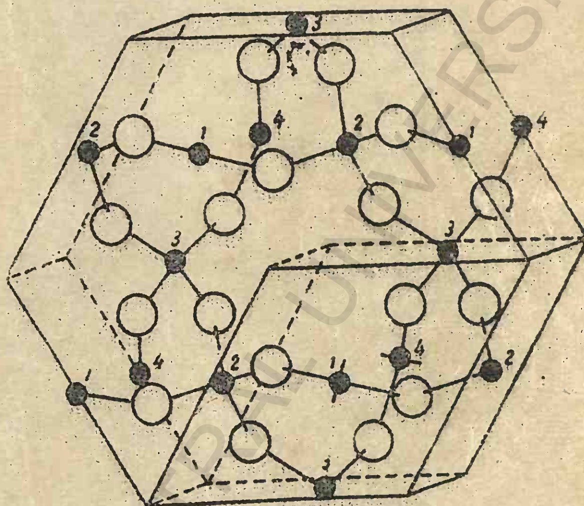
TRAIAN IDRICEANU



CRISTALOGRAFIE

VOL. II

- 1974 -

C R I S T A L O G R A F I E

3. CRISTALOCHIMIE

OBIECTUL SI IMPORTANTA CRISTALOCHIMIEI.

După cum s-a văzut în capitolele de cristalografie geometrică structurală, încă din sec.XVIII s-au făcut ipoteze asupra legăturii care există între formele exterioare ale cristalelor şi structura lor internă.

Aranjamentele particulelor componente ale cristalelor, legăturile dintre aceste aranjamente şi formele poliedrice externe ale cristalelor, ca şi unele proprietăţi caracteristice diferitelor structuri, au fost cuprinse în capitolele de cristalografie geometrică structurală.

C r i s t a l o c h i m i a stabileşte legăturile dintre structura cristalină, compoziţia şi proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor.

Incă Haüy, cu ipoteza sa asupra moleculelor integrante, a intuit legătura care trebuie să existe între compoziţia chimică, structura internă şi forma poliedrică a cristalelor, iar Mitscherlich, prin descoperirea fenomenelor de izomorfism şi de polimorfism a adus o nouă şi importantă contribuţie la cunoaşterea legăturii dintre compoziţia chimică şi forma cristalelor.

Astfel, din formele asemănătoare pe care le îmbracă unele cristale cu compoziţie diferită, cum sînt KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$ şi KH_2AsO_4, numite din această cauză substanţe izomorfe , a ieşit la iveală faptul că, pentru asemănarea structurală, mai importantă decît analogia chimică este mărimea şi proprietăţile asemănătoare ale particulelor componente.

Acelaşi lucru îl confirmă şi faptul că unele substanţe izomorfe pot forma cristale mixte, în care ioni, chimic diferiţi, dar cu dimensiuni apropiate, se substituie reciproc în structură.

Fenomenul de polimorfism a arătat şi mai mult că forma cristalului depinde, în cea mai mare măsură, de aranjamentul particulelor în reţea, datorită dimensiunilor diferite pe care le pot căpăta chiar aceiaşi atomi ai substanţei, în condiţii termodinamice diferite, ca în cazul $CaCO_3$ trigonal (calcita) sub 400°C şi $CaCo_3$ rombic (arangonita), peste 400°C.

Deasemenea Louis Pasteur, prin descoperirea formelor enantiomorfe ale acizilor tartrici, a ilustrat legătura dintre proprietăţile substanţelor cristaline şi aranjarea atomilor în moleculă.

Fedorov prin teoria sa, a stabilit toate posibilităţile de aranjare structurală ale particulelor componente ale substanţelor cristaline, iar descoperirea difracţiei razelor X prin cristale a confirmat şi clarificat definitiv toate aceste ipoteze.

Cristalochimia arată că natura particulelor componente ale cristalelor (atomi, ioni, molecule), forma şi mărimea acestor particule, forţele de legătură dintre ele, determină întregul edificiu al structurii cristaline.

Toate însuşirile cristalelor sînt consecinţe ale proprietăţilor atomilor sau ionilor din care sînt constituite. Pe baza cunoaşterii însuşirilor atomilor componenţi ai unei substanţe chimice se poate deci stabili structura sa cristalină.

Mai întîi P.Groth prin lucrarea "Chemische Kristallographie", în care s-au adunat toate măsurătorile cristalografice asupra substanţelor organice şi anorganice publicate pînă la începutul secolului nostru, iar apoi Fedorov în 1914, au stabilit o lege statistică a legăturii dintre compoziţia chimică şi simetria cristalelor:

"In majoritatea cazurilor, unei compoziţii chimice simple a substanţei îi corespunde o simetrie înaltă a cristalelor sale. Cu cît compoziţia este mai complicată, cu atît structura este mai inferioară".

Astfel cristalele cu compoziţia cea mai simplă cristalizează cel mai adesea în sistemul cubic şi în sistemul hexagonal (Cu, Pt, Ag, Au, C sau NaCl, PbS etc. şi Mg).

Compuşii complecşi cristalizează în singonii, cu atît mai inferioare, cu cît au o compoziţie mai complicată. Aşa sînt feldspaţii, triclinici şi monoclinici, micele, monoclinice etc. şi tot aşa se explică raritatea compuşilor organici cristalizaţi în sistemul cubic.

Sînt însă şi excepţii, ca în cazul sulfului rombic sau monoclinic, al realgarului (AsS) monoclinic, al stibinei (Sb_2S_3) rombice etc.

Legea nu este riguroasă şi generală, ci aproximativă; are un caracter statistic.

Cristalochimia joacă un rol important în mineralogia şi în chimia contemporană, explicînd proprietăţile substanţelor şi dînd bazele ştiinţifice pentru clasificarea lor raţională.

Cunoaşterea proprietăţilor fizico-chimice ale atomilor, a legăturilor structurale şi a proprietăţilor pe care le conferă acestea anumitor structuri, dă posibilitatea să se obţină substanţe chimice cristaline cu proprietăţi dinainte prevăzute.

Legile cristalochimiei stau şi la baza geochimiei, ştiinţă care studiază comportarea atomilor în scoarţa terestră şi implicit - la baza ştiinţei despre zăcămintele de minereuri, care se fundamentează pe concepţiile geochimice.

C R I S T A L O G R A F I E

3. CRISTALOCHIMIE

XIII. F A C T O R I C A R E D E T E R M I N A C A R A C T E R U L R E T E L E I C R I S T A L I N E.

Aşa cum am văzut, structura şi forma cristalelor depinde, în ultimă analiză, de proprietăţile atomilor componenţi. De aceea, în cele ce urmează, vom reaminti, acolo unde va fi cazul, unele cunoştinţe despre atomi şi despre proprietăţile lor. Asemenea factori determină, de alt fel, caracterul reţelei cristaline.

1. RAZE ATOMICE SI RAZE IONICE

După cum ştim, atomii sînt alcătuiţi dintr-un nucleu pozitiv şi dintr-un înveliş de electroni cu sarcină negativă. Atunci cînd cele două sarcini nu sînt egale, este vorba de ioni, care pot fi pozitivi (cationi) sau negativi (anioni).

Intre particulele, încărcate diferit, acţionează, pe lîngă forţele de atracţie şi forţe de respingere. Forţele de respingere se manifestă în cazul apropierii strînse a ionilor, cînd învelişurile electronice, deci cu aceeaşi sarcină, negativă, vin în contact direct şi într-o anumită măsură, chiar se suprapun. Atracţia reciprocă între doi ioni are loc pînă în momentul cînd forţele de atracţie şi cele de respingere ajung să fie egale. Distanţele dintre centrele particulelor grupate în structurile cristaline vor fi determinate de interacţiunea acestor forţe.

Datorită structurii neuniforme a atomilor diferitelor elemente chimice, şi forţele de interacţiune vor fi diferite.

Substanţele cu compoziţie chimică diferită vor cristaliza, în general, în tipuri de structuri, diferite.

Fiecare atom sau ion, are o sferă a sa de acţiune, în interiorul căreia nu pot pătrunde atomi sau ioni străini. Aceasta se cheamă sferă atomică sau ionică, iar raza sferei, rază atomică sau ionică.

Raza atomică sau ionică este distanţa minimă la care centrul sferei unui atom sau ion se poate apropia de suprafaţa sferelor atomilor sau ionilor vecini.

Considerînd aceste sfere, rigide şi aşezate compact în structură distanţa dintre centrele a două sfere vecine este egală cu suma razelor lor şi egală cu distanţa d care se determină roentgenografic.

V.M.Goldschmidt, care în 1926 a întocmit primul tabel cu raze ionice, a numit aceste raze, raze efective.

Raza efectivă este ceva mai mare decît distanţa de la centrul sferei pînă la ultima orbită electronică a atomului, deoarece exprimă întrega sferă de acţiune a forţelor din interiorul ato-

mului și nu dimensiunile sale geometrice.

Plecînd de la razele ionice determinate refractometric în 1922 de c[redacted] Vasastjerna pentru F^- (1,33 Å) și pentru O^{2-} (1,32 Å) și [redacted] baza distanțelor d, determinate roentgenometric, Goldschmidt a [redacted]dus o serie de raze efective.

Astfel, în rețeaua NaF, cu structura compactă, d = 2,3 Å; raza ionului de Na este egală cu diferența dintre acesta și raza ionului de F^- (R_{Na+} = 2,31 Å - 1,33 Å = 0,98 Å.

Mai departe cunoscînd raza ionică a Na^+ și distanța d = 2,81 Å din rețeaua NaCl, a dedus R_{Cl^-} = 2,81 Å - 0,98 Å = 1,83 Å ș.a.m.d.

Considerînd că la unele cristale anionii sînt atît de mari încît sferele lor se ating, iar cationii au dimensiuni mici, care permit așezarea lor tangentă în golurile dintre anioni, Landé a imaginat în 1920, o metodă geometrică simplă de determinare a razelor innice.

Astfel, în așezarea cubică compactă a MgSe de tipul NaCl (fig.346) centrele sferelor ionice de Mg și Se formează triunghiuri dreptunghice (ABC) ale căror catete sînt egale cu d și a căror ipotenuză este egală cu dublul razei anionului.

$$AB = BC = R_{Mg} + R_{Se} = 2{,}73\ Å$$

$$AC = 2\ R_{Se}$$

De aici se deduc razele celor doi ioni în felul următor :

$$2\,(R_{Se} + R_{Mg})^2 = (2\ R_{Se})^2 = 2.2{,}73^2. \quad | \text{ de unde,}$$

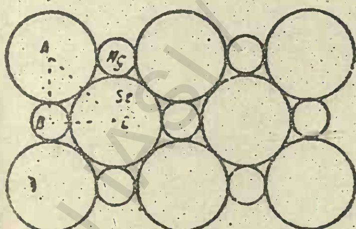


Fig. 346.

$$R_{Se} = \frac{2.73.\sqrt{2}}{2} = 1{,}93\ Å$$

$$R_{Mg} = 2{,}73 - 1{,}93 = 0{,}80\ Å$$

Aceste valori sînt apropiate de cele actuale (R_{Mg} = 0,78 Å ; R_{Se} = 1,91 Å), care sînt determinate pe baze mai complexe.

RAZELE IONICE MÀSURATE IN Å

—2	—1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
		He	Li	Be	B	C	N	
			0,60	0,31	0,20	0,15	0,11	
O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S
1,40	1,36		0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29
S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1,84	1,81		1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
			0,96	0,74	0,62	0,53	0,47	0,42
Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo
1,98	1,95		1,48	1,13	0,93	0,80	0,70	0,62
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
			1,26	0,97	0,81	0,71	0,62	0,56
Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce		
2,21	2,16		1,69	1,35	1,15	1,01		
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
			1,37	1,10	0,95	0,84	0,74	

Mn 0,80 Fe 0,76 Co 0,74 Ni 0,72 Pb 1,20
Cr 0,69 Mn 0,66 Fe 0,64
V 0,60 Th 1,14

RAZELE IONICE LA SCARĂ

-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
		He	Li	Be	B	C	N	
O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S
S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce		
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	

In 1927, Linus Pauling, calculînd razele elementelor pe baza mecanicei cuantice a obţinut rezultate apropiate, confirmînd justeţea metodelor aplicate.

El consideră că sarcinile atomilor, respectiv ionilor cu configuraţie electronică de tipul gazelor inerte sînt repartizate concentric, după sfere a căror rază creşte pe măsură ce se formează o nouă orbită.

Pe de altă parte, raza ionică este invers proporţională cu sarcina efectivă a nucleului care este dată de diferenţa dintre sarcina corespunzătoare numărului de ordine, Z şi efectul de ecranizare al învelişului electronic, S, (Z-S).

In formula lui Pauling, $R = \frac{Cn}{Z-S}$, este introdusă constanta Cn, care este în funcţie de numărul cuantic principal al ultimului strat extern de electroni.

Aplicînd această formulă în cazul NaF, a cărei ioni prezintă o configuraţie de tipul neonului şi pentru care s-a calculat S = 4,52 rezultă:

$$R_{Na_{11}} = \frac{Cn}{6,48} ; R_{F_9} = \frac{Cn}{4,48} ; R_{Na} + R_F = C_n \left(\frac{1}{6,48} + \frac{1}{4,48}\right)$$

După cum am văzut $R_{Na} + R_F = 2,81$ Å. Putem astfel deduce valoarea lui Cn, care în cazul NaF = 6,13 şi aplicînd formula lui Pauling, calculăm razele ionice ale Na^+ şi F^- ;

$$R_{Na^+} = \frac{Cn}{Z-S} = \frac{6,13}{11 - 4,52} = 0,95 \text{ Å}$$

$$R_F = \frac{Cn}{Z-S} = \frac{6,13}{9 - 4,52} = 1,36 \text{ Å}$$

Trebuie reţinut faptul că pentru acelaşi element rezultă raze diferite, după tipul structural, determinat de natura legăturilor pe baza cărora acesta se realizează.

Astfel, în cazul legăturilor covalente din structură rezultă raze atomice, iar în cazul legăturilor heteropolare, raze ionice.

La acelaşi element, raza particulei variază cu starea sa de ionizare, scăzînd odată cu creşterea numărului de sarcini pozitive şi crescînd odată cu numărul de sarcini negative.

De ex.

$R_{Fe^{o}} = 1,27$ Å ; $R_{Fe^{2+}} = 0,83$ Å ; $R_{Fe^{3+}} = 0,67$ Å şi tot astfel,

$R_{Pb^{o}} = 1,74$ Å ; $R_{Pb^{2+}} = 1,32$ Å ; $R_{Pb^{4+}} = 0,84$ Å ; $R_{Pb^{4+}} = 2,15$ Å .

Razele cationilor sînt mai mici decît razele atomilor, iar razele anionilor sînt mai mari decît razele atomilor aceluiaşi element: $R_{F^{-}} = 1,33$ Å ; $R_{F^{o}} = 0,76$ Å; $R_{F^{7+}} = 0,08$ Å

Goldschmidt a observat că dimensiunile particulelor constitutive ale cristalelor variază periodic în raport cu numărul de ordine din tabloul elementelor şi cu valenţa lor astfel:

-In fiecare perioadă, dimensiunile ionilor pozitivi se micşorează cu creşterea numărului de ordine şi pe măsură ce creşte valenţa; de ex. $R_{Rb_{37}} = 2,55$ Å ; $R_{Sr_{38}} = 2,5$ Å ;

$R_{Y_{39}} = 1,80$ Å ; $R_{Zr_{40}} = 1,60$ Å.

In fiecare grupă, raza particulelor de aceeaşi valenţă creşte în raport cu numărul învelişurilor de electroni, cu numărul de ordine; de ex. $R_{Li_{3}} = 1,57$ Å ; $R_{Na_{11}} = 1,92$ Å ; $R_{K_{19}} = 2,39$ Å ; $R_{Rb_{37}} = 2,52$ Å.

Excepţia de la aceste reguli fac lantanidele şi actinidele ale căror raze scad odată cu creşterea numărului de ordine datorită structurii speciale a învelişurilor lor electronice. Astfel se manifestă de ex. aşa numita "contracţie a lantanidelor":

$R_{Ce_{58}}{}^{3+} = 1,18$ Å ; $R_{Sm}{}^{3+} = 1,13$ Å ; $R_{Ho_{67}}{}^{3+} = 1,05$ Å;

$R_{Lu_{71}}{}^{3+} = 0,99$ Å.

2. DISPOZITIA GEOMETRICA A SFERELOR

Structura cristalului fiind considerată ca o totalitate de sfere atomice sau ionice care vin în contact, se pune problema geometrică a aranjării acestor sfere şi diferitelor tipuri de structuri pe care le determină această aranjare.

2.1. Aranjarea compactă

În cazul cel mai simplu, cînd structura este alcătuită din particule similare (elemente) şi deci toate sferele atomice vor avea aceeaşi rază, acestea se pot aranja, cel mai simplu şi în modul cel mai compact, în două moduri.

Acoperind un plan orizontal cu un strat de sfere egale şi tangente între ele, cu aşezarea cea mai compactă, centrele sferelor în contact vor forma triunghiuri echilarale, iar între sferele acestui strat se vor forma două feluri de goluri:

-goluri care au un singur vîrf îndreptat în sus, pe care să le însemnăm de ex. cu m şi

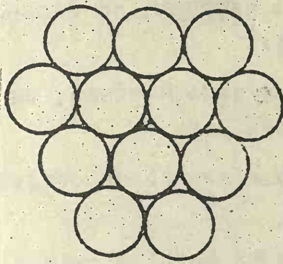
-goluri care au două vîrfuri îndreptate în sus şi numai unul în jos, pe care le însemnăm cu n (fig.347).

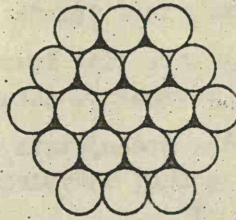
Punînd acum un nou strat de sfere cu sfera inițială (A') în golurile m sau n ale primului strat, toate celelalte sfere vor ocupa acelaşi fel de goluri, m sau n (fig.348).
Atunci cînd avem numai două strate este indiferent dacă sînt ocupate golurile m sau n, deoarece printr-o rotire de 180^{o} golurile m vor căpăta poziția golurilor n şi invers. Se observă însă că în cazul acestor două strate, stratul al doilea de deasupra formează, la rîndul său, alte două feluri de goluri:unele care corespund cu golurile din primul strat, goluri adînci, pe care le însemnăm cu s şi altele, care sînt situate deasupra centrelor sferelor din primul strat, mai puțin adînci,pe care le însemnăm cu t.

Aranjarea sferelor unui al treilea strat în golurile s au t duce la două moduri diferite de aranjare compactă a sferelor egale:

a.-Repetînd mai sus ordinea celor trei strate inferioare de tipul s rezultă o aşezare cubică compactă (fig.349).
Aici sferele ale cător centre sînt situate exact unul deasupra celuilalt se află la intervale de două strate. Centrele sferelor capătă aranjarea unui cub centrat pe fețe (fig.35o).

Aranjarea cubică compactă este întîlnită la Cu,Ag, Au etc.


Fig. 347a


Fig. 347b

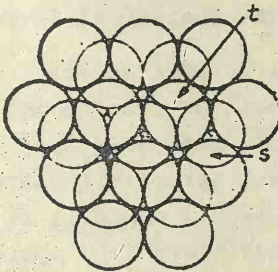
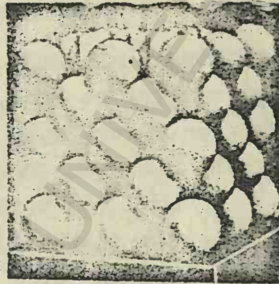
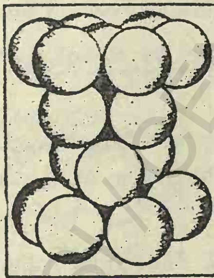
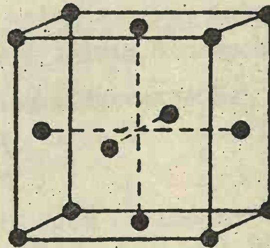


Fig. 348


Fig. 349a


Fig. 349 b


Fig. 350

Intre sferele aranjării cubice compacte se deosebesc după poziţia lor, două feluri de goluri:

-unele care sînt înconjurate de cîte 4 sfere, ca de colţurile unui tetraedru, goluri tetraedrice;

-altele, înconjurate de cîte 6 sfere ca de colţurile unui octaedru, goluri octaedrice.

La n sfere ale aranjării compacte revin în total n goluri octaedrice şi 2 n goluri tetraedrice.

Astfel, în cazul NaCl, anionii de Cl^- formează un aranjament cubic compact, iar ionii de Na^+, cu dimensiuni mai mici,umplu toate golurile octaedrice dintre ionii de clor. Fiecare ion de Na^+ este înconjurat de şase ioni de clor(fig.351)şi invers (351 a,b).

In cazul blendei, ZnS, anionii de sulf capătă configuraţia cubului centrat pe feţe, dar ionii de zinc nu mai ocupă golurile octaedrice. Dacă împărţim cubul, după cele trei plane π , în opt cuburi mici, observăm că în intervalul fiecărui cub mic se formează cîte un gol tetraedric, ionii de sulf, ocupînd colţurile din capetele diagonalelor opuse, care au dispoziţia colţurilor unui tetraedru.

Ionii de zinc ocupă numai patru asemenea goluri tetraedrice, din mijlocul a cîte două cuburi mici, sus şi două jos, dispuse după cele două diagonale ale cubului mare şi formează un tetraedru de Zn cu vîrfurile în mijlocul cuburilor (fig.352).

b. <u>Repetînd ordinea celor trei strate de tipul t</u> rezultă o aranjare hexagonală compactă (fig.353).

Aici, sferele din straturile pare sînt aşezate exact unele deasupra celorlalte şi tot astfel sînt aşezate cele din stratele impare.

Sferele ale căror centre sînt situate unul deasupra celuilalt se află aici la intervale de un singur strat.

Centrele sferelor capătă aranjarea unei prizme hexagonale centrate pe feţele de bază şi cu trei sfere aşezate alternativ în mijlocul cîte uneia din cele şase prisme trigonale care compun prisma hexagonală centrată pe baze (fig.354 a,b).

Aranjarea hexagonală compactă este întîlnită la Mg,Be,Zn etc.

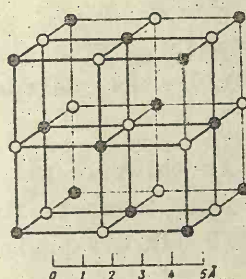


Fig. 351

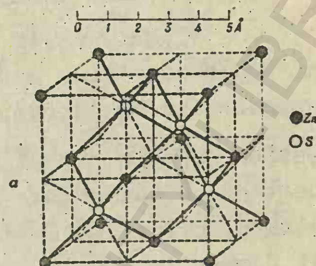
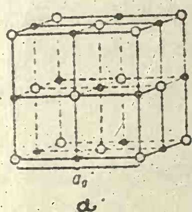
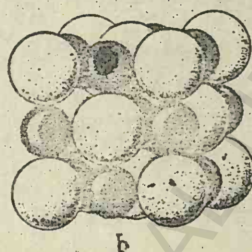


Fig. 352



a



b

Fig. 351

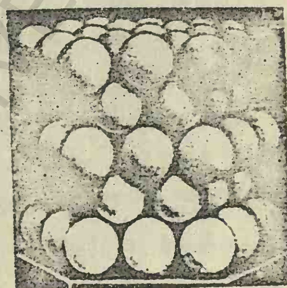


Fig. 353 a

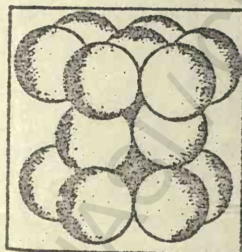


Fig. 353 b.

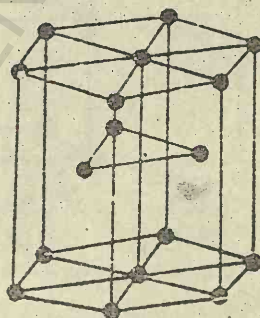


Fig. 354 a

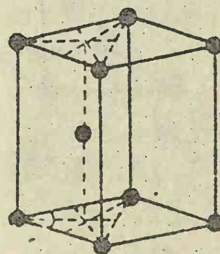


Fig. 354 b.

Atît în aranjarea cubică compactă cît şi în aranjarea hexagonală compactă sferelor ocupă 74,05% din spaţiu.

2.2 <u>Aranjarea mai puţin compactă</u>

Sferele egale se mai pot aranja, într-o structură mai puţin compactă, astfel ca în primul strat să formeze, cu centrele lor un pătrat.

Aşezînd sferele din al doilea strat în golurile primului strat acestea iau deasemenea o poziţie în care centrele formează pătrate. Acestea sînt deplasate cu 1/2 din diagonala patratului format în primul strat.

Un al treilea strat de sfere, aşezate în golurile acestuia, revine la poziţia primului strat.

Structura capătă configuraţia unui club centrat intern, iar sferele ocupă numai 68,1% din volum (fig.355).

Aşezînd însă peste stratul pătratic de sfere pe cel de-al doilea şi următoarele, nu în goluri ci exact deasupra, sferă pe sferă, rezultă o structură şi mai puţin compactă, cu configuraţia cubului simplu, primitiv.

Aici sferele ocupă numai 51,91% din volum (fig.356).

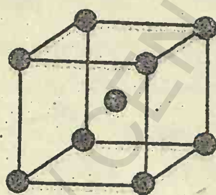


Fig. 355

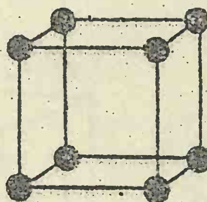


Fig. 356

3. NUMARUL DE COORDONARE (Nc.)

Datorită forţelor de legătură care acţionează între ele, sferele atomice sau ionice de aceeaşi mărime sau de mărimi diferite, au tendinţa de a se aşeza, într-un cristal, în modul cel mai compact şi simetric, cu cea mai mică energie liberă şi cu cea mai mare stabilitate.

O astfel de aranjare depinde însă, atît de condiţiile cristalizării, de proprietăţile atomilor sau ionilor respectivi, de natura forţelor de legătură, cît mai ales de raportul dimensiunilor particulelor componente.

In cazul particulelor de acelaşi fel, deci cu proprietăţi şi dimensiuni identice, am văzut că, în aranjarea cea mai compactă se realizează cele două feluri de structuri: cubică şi hexagonală.

Atît în aranjarea cubică compactă cît şi în cea hexagonală, fiecare atom este înconjurat de 6 atomi în acelaşi plan şi de cîte trei atomi din cele două strate vecine, adică, în total, de 12 atomi.

Numărul atomilor de acelaşi fel imediat învecinaţi cu un atom identic sau diferit se numeşte număr de coordonare. In cazul de mai sus, numărul de coordonare este 12.

In cazul ionilor, cu dimensiuni diferite, aranjarea compactă se realizează numai pentru anumite valori ale raportului $R_K : R_A$ pentru fiecare coordonare.

Pentru fiecare coordonare raportul s-a determinat geometric şi s-a întocmit un tablou cu numerele de coordonare şi rapoartele limită corespunzătoare:

Nc.	3	4	6	8	12
$R_K : R_A$	$\geq$ 0,155	$\geq$ 0,225	$\geq$ 0,414	$\geq$ 0,732	$\geq$ 1

Ex. NaCl : $R_{Na} = 0{,}98$ Å; $R_{Cl} = 1{,}81$ Å şi $\frac{R_{Na}}{R_{Cl}} = 0{,}54 > 0{,}414$

deci Nr. coord. = 6

La CsCl : R_{Cs} = 1,65 şi $\frac{R_{Cs}}{R_{Cl}} = 0,9 > 0,732$

De ex. pentru coordonarea 3 a unui anion cu raza R_A faţă de un cation cu raza R_K raportul se calculează din triunghiul echilateral pe care-l formează centrele sferelor anionilor tangenţi între ei şi tangenţi la sfera cationului din golul pe care-l formează (fig.357 a,b) astfel:

In triunghi avem $R_K + R_A = \frac{2}{3} I$, în fiecare din cele 2 triunghiuri dreptunghice care se formează avem:

$$(2R_A)^2 - R_A^2 = I^2 = 4 R_A^2 - R_A^2 = 3 R_A^2 \text{ deci } I = R_A \sqrt{3}$$

$R_K = \frac{2}{3} R_A \sqrt{3} - R_A$ sau, pentru $R_A = 1$,

$$R_K = \frac{2}{3}\sqrt{3} - 1 \text{ şi } \frac{R_K}{R_A} = \frac{2}{3}\sqrt{3} - 1 = \frac{2 - \sqrt{3}}{\sqrt{3}} = 1,55$$

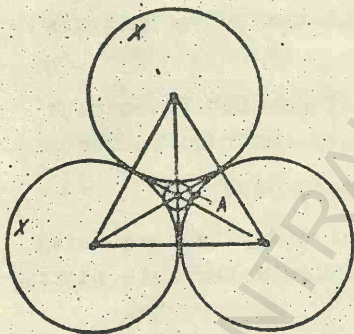


Fig. 357a

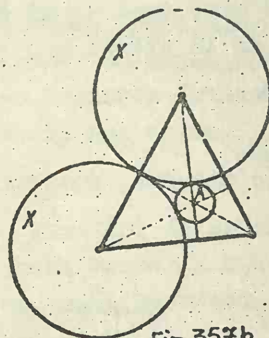


Fig. 357b

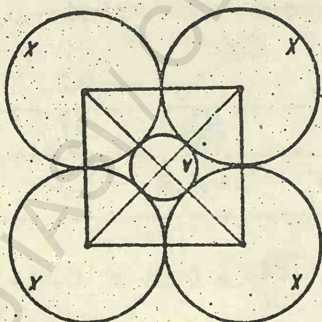


Fig. 357c

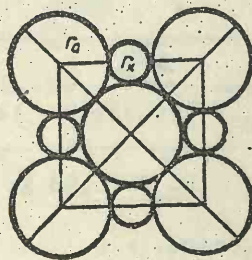


Fig. 357d

In cazul unui cation înconjurat de 6 anioni tangenţi între ei, deci în structura cea mai compactă de coordonare octaedrică, va rezulta (fig. 357 c,d) în secţiunea dusă după un plan π, din centrele sferelor anionului, un pătrat ale cărui diagonale unesc centrul sferei cationului cu centrele a două sfere opuse de anion împărţind patratul în două triunghiuri dreptunghice.

Intr-un asemenea triunghi dreptunghi format de cele două laturi ale patratului şi cu diagonala acestuia ca ipotenuză vom avea:

$L = 2\ R_A$ şi $d = 2\ R_A + 2\ R_K$

Dar $d^2 = 2\ l^2$ sau $d = l\sqrt{2}$ aşa că $2R_A + 2\ R_K = 2\ R_A\sqrt{2}$.

Pentru $R_A = 1$ vom avea $2 + 2\ R_K = 2\sqrt{2} = 2{,}828$ şi

$R_K = 2{,}828 - 2 = 0{,}828$ adică $R_K = 0{,}414$.

<u>Aranjarea particulelor</u>. La acelaşi număr de coordonare sînt însă posibilie mai multe moduri de aranjare a particulelor, aşa cum se va menţiona în enunţarea şi exemplificcarea principalelor coordonări ce urmează (fig. 358 a-i).

<u>Numărul de coordonare 3</u>, se întîlneşte în două moduri de aranjare:

a) Un atom central în mijlocul unui triunghi, adică în acelaşi plan. Ex. reţeaua grafitului şi a azoturii de bor, reţeaua anionilor $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^{1-}$ etc.

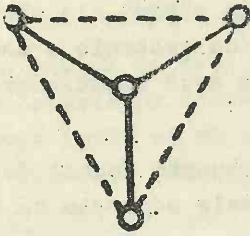
b) Atomii de coordinaţie situaţi în plane diferite de atomul central. Ex. $(BrO_3)^{-}$, $(SO_3)^{2-}$ etc.

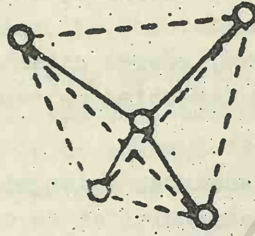
<u>Numărul de coordonare</u> 4 prezintă şi mai multe posibilităţi de aranjare:.

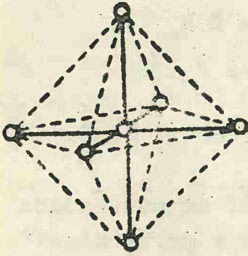
a. Cu toate particulele în acelaşi plan. Ex. $(PtCl_4)^{2-}$;

b. Cu particula centrală într-un plan şi cu cele învecinate în alt plan, ca la structurile ionice stratificate. Ex. Li(OH).

c. Cu particula centrală în mijlocul unui tetraedru. Ex. diamant, blendă, $(SiO_4)^{4-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(PO_4)^{3-}$ etc.


Fig. 358 a


Fig. 358 b


Fig. 358 c

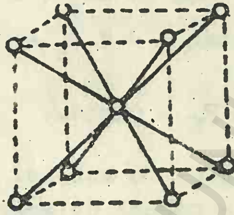
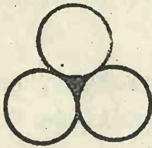
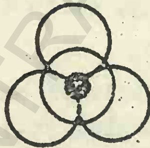
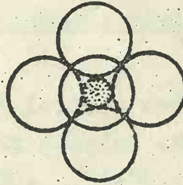
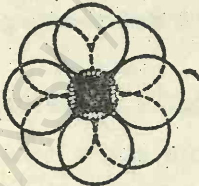

Fig. 358 d

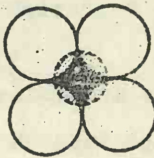

Fig. 359 e.


0,155


0,225


0,414


0,645


0,732

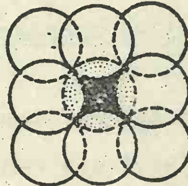

1,000

Fig. 358 f.

<u>Numărul de coordonare 5</u> prezintă două moduri de aranjare:

a. Cu o particulă în centrul unei bipiramide trigonale şi cele înconjurate pe colţurile acesteia.

b. Cu o particulă în mijlocul unei piramide tetragonale. Ex.milleritul, NiS.

<u>Numărul de coordonare 6</u> prezintă trei moduri de aranjare:

a.Aranjarea octaedrică.Ex.NaCl, PbS, $(PtCl_5)^{2-}$ etc;

b.Cu o particulă în centrul unei prisme trigonale.Ex. molibdenitul(1 Mo : 6 S).

c.Cu o particulă în centrul unui romboedru cu feţe bazale. Ex.nichelina (1 Ni : 6 As).

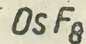
<u>Numărul de coordonare 8</u> prezintă trei moduri de aşezare, din care mai importantă este prima:

a.Gruparea cubică în jurul unui atom central.Ex.Cs Cl.

b.Cu atomul central într-un poliedru de formă compusă, cu 8 colţuri şi feţe triunghiulare. Ex.Zr în zircon $(Zr SiO_4)$.

c, Cu atomul central într-o formă numită "cubul lui Rhomson". Ex. Cu în $Cu Al_2$.





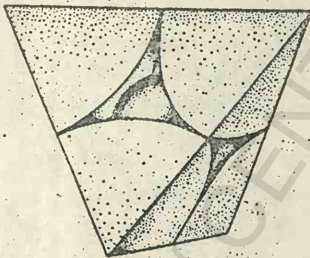


Fig.358 g1

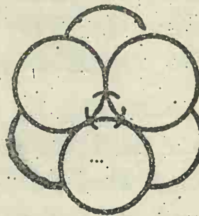


Fig.358h

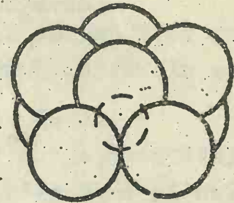
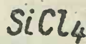


Fig.358 i



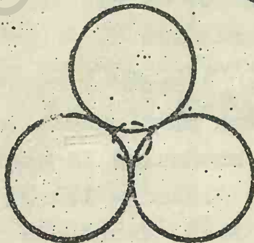


Fig.358 g.

<u>Numărul de coordonare 12</u> se întîlnește în patru aranjamente ale rețelelor cubice și hexagonale compacte:

a. Forma compusă cub-octaedru centrat. Ex. Cu. Au în rețeaua cub-centrat pe fețe;

b. Un poliedru analog dar neizometric numit cub-octaedru hexagonal în structura hexagonală compactă. Ex. Mg.

c. Un poliedru format din doi tetraedri corelați. Ex. aliajul $MgCu_2$.

d. Forma compusă din dodecaedru pentagonal și octaedru, care are 12 fețe și 8 colțuri. Ex. K în $K_3Co(NO_2)_6$.

Uneori atomii de coordonare nu sînt așezați la distanțe riguros egale. Astfel la Mg, șase atomi sînt situați la distanța de 3,19o Å și șase, la distanța de 3,2o2 Å de atomul central.

In cazul cînd aceste distanțe sînt prea diferite, acest lucru se pune în evidență la scrierea numărului de coordonare. Ex. în cazul Cd cu structură asemănătoare cu a Mg, dar cu distanțe mai diferite pentru cele două grupe de atomi; coordonarea se scrie sub forma (6+6).

Dacă diferențele depășesc anumite limite se iau în considerație numai atomii cei mai apropiați. Coordonarea se micșorează.

<u>Distanțe interionice diferite</u>. Pentru aceiași atomi sau ioni se pot întîlni structuri cu configurație și coordinație diferită, datorite condițiilor diferite de cristalizare.

Astfel, de ex. NH_4Cl, la temperaturi de peste 184° prezintă o rețea de tipul NaCl, cu coordonare octaedrică (6), pe cînd la temperaturi mai mici de 184° prezintă o rețea de tipul CsCl, cub-centrat intern, cu coordonare 8.

S-a constatat că modul și numărul de coordonare au influență asupra distanței dintre particulele constitutive, care crește odată cu creșterea numărului de coordonare. Așa se întîmplă în cazul NH_4Cl la care distanța interionică pentru Nc=6 este de 3,27 Å pe cînd la Nc=8, crește la 3,35 Å.

1.4. POLARIZATIA IONICA

După cum am văzut, în general poziţia relativă a ionilor şi deci structura cristalului, depinde de raportul dintre razele ionilor.

S-au constatat însă numeroase abateri de la această regulă. Astfel, CsF, cu raportul $R_{Cs} : R_F = 1,65 : 1,33 = 1,24 > 1$ ar trebui să cristalizeze într-o reţea cu numărul de coordonare 12, pe cînd, în realitate, cristalizează într-o reţea de tipul NaCl, cu Nc = 6.

Blenda, cu raportul $R_{Zn} : R_S = 0,48 > 0,414$, ar trebui să aibă Nc = 6, pe cînd în realitate are Nc = 4.

In consideraţiile geometrice ale aranjării compacte ca şi în stabilirea numărului de coordonare, particulele componente au fost considerate ca nişte sfere rigide. Acest lucru nu se potriveşte însă totdeauna cu realitatea, deoarece traiectoriile electronilor din învelişul nucleului atomic pot fi modificate sub influenţa sarcinilor electrice ale particulelor înconjurătoare (fig.359 a).

Dacă un atom este aşezat într-un cîmp electric, orbitele sale electronice se vor deplasa înspre polul pozitiv, iar nucleul, spre polul negativ.

Deplasarea traiectoriilor electronice sub acţiunea sarcinilor electrice exterioare constituie fenomenul de polarizaţie.

Centrul de greutate al electronilor dintr-un atom nepolarizat coincide cu nucleul atomului, pe cînd al atomului polarizat nu mai coincide. Se formează un dipol al cărui moment este dat de relaţia $p = \alpha E$, în care E reprezintă tensiunea cîmpului electric polarizant iar α, coeficientul de polarizaţie.

In reţelele cristaline polarizaţia este cauzată de acţiunea cîmpurilor electrice ale cationilor şi anionilor, determinată de sarcinile lor. Aceasta este polarizaţia ionică.

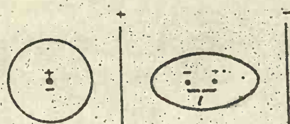


Fig. 359 a

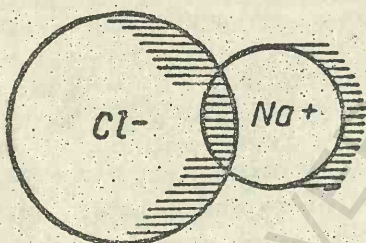


Fig. 359 b.

Prin acţiunea forţelor electrice reciproce, învelişul electronic se deformează, deplasîndu-se din poziţia sa de echilibru faţă de nucleul propriu, sferele de acţiune ale celor doi ioni se întrepătrund, ceea ce duce la scurtarea distanţei interionice, la micşorarea razei ionice (fig.359 b).

4.1. Factori de care depinde valoarea polarizaţiei.

Valoarea polarizaţiei depinde de mai mulţi factori:

a-Sarcina ionului

Odată cu creşterea sarcinii pozitive a cationului raza ionului se micşorează şi capacitatea lui de a polariza creşte.

Capacitatea de polarizare a unui cation se exprimă prin raportul dintre sarcina şi pătratul razei sale. De ex. $Na^{1+}_{(0,98)}=1,04$; $Mg^{2+}_{(0,78)} = 3,29$; $Al^{3+}_{(0,57)} = 9,23$.

Ionii au, pe de-o parte, capacitatea de a polariza ionii vecini - polarizaţia activă - pe care am explicat-o mai sus, iar pe de altă parte, capacitatea de a se polariza sub

acţiunea ionilor vecini - polarizaţia pasivă.

Polarizaţia activă este mai mare la cationii cu sarcină mare şi rază mică, iar polarizaţia pasivă este mai mare la anionii cu sarcină mică şi rază mare.

Polarizaţia pasivă scade la cationi odată cu creşterea sarcinii lor, deci cu atracţia mai puternică a învelişului de electroni spre nucleu, cu micşorarea razei. Ex.($\alpha \cdot 10^{24}$ cm); Na^{1+} = 0,182; Mg^{2+} = 0,12; Al^{3+} = 0,065.

Capacitatea de polarizare pasivă creşte odată cu creşterea sarcinii negative a anionilor, care slăbeşte din ce în ce mai mult legătura învelişului electronic de nucleul propriu. De ex., este mai mare pentru S^{2-} (R = 1,74 Å) decît pentru Cl^{1-} (R = 1,8, Å).

b. Structura învelisurilor electronice

Ionii grupelor principale, cu structură de gaz inert (octet de electroni) sînt mult mai slab polarizaţi decît ionii grupelor secundare, cu strat de 18 electroni, chiar la raze apropiate ca mărime. Ex. Ca^{2+} = 1,78; Sc^{3+} = 4,35; Si^{4+} = 9,76 în comparaţie cu Zn^{2+} = 2,90; Ga^{3+} = 7,80; Ge^{4+} = 20,66.

Polarizabilitatea creşte odată cu creşterea numărului de ordine. De ex. în grupa halogenilor (la aceeaşi valenţă), valoarea factorului de polarizare creşte de la F^{1-}(R= 1,33 Å) care este, practic, nedeformabil, la I^{1-} (R = 2,20 Å), după cum urmează: F^{1-} = 0,99; Cl^{1-} = 3,05; Br^{1-} = 4,17; I^{1-} = 6,28.

Cele mai puternice efecte de polarizare vor rezulta deci la combinarea cationilor puternic polarizanţi din grupele secundare cu anionii elementari mari, care sînt cei mai polarizabili.

Astfel, de ex. în cazul Ag I, unde R_{Ag^+} = 1,13 Å şi I^- = 2,20 a căror sumă este de 3,33 Å, distanţa interionică $Ag^+ - I^-$ este de 2,99 Å; pe cînd în cazul KI, nu-i nici-o diferenţă (R_{K^+} = 1,33 Å) $R_{K^+} + R_I$ = 3,53 Å şi distanţa interionică $K^+ - I^-$ este tot de 3,53 Å.

c. Temperatura şi presiunea

Razele ionice, în general, cresc odată cu ridicarea

temperaturii şi odată cu coborîrea presiunii.

Si capacitatea de polarizaţie a atomilor respectivi creşte odată cu aceste variaţii de factori.

4.2. Polarizarea ionică, factor determinant de tipuri structurale ale cristalelor.

Ca urmare a polarizării particulelor constitutive, micşorarea distanţelor interionice, micşorarea numărului de coordonare şi scăderea simetriei, produc, aşa cum am văzut în exemplele prezentate, abateri de la regula rapoartelor geometrice.

Reţeaua ionică cu simetrie ridicată şi în concordanţă cu raportul geometric al razelor, se degradează trecînd la tipuri structurale de simetrie mai coborîtă, la reţele ionice stratificate şi în cele din urmă, la reţele moleculare.

Această evoluţie a structurilor este cel mai bine scoasă în evidenţă de compuşii de tipul AX_2 ai metalelor bivalente cu halogenii.

După cum am mai văzut, ionul de F^- este cel mai puţin polarizabil dintre halogeni.

Fluorurile acestor metale cristalizează în reţele de coordonare după tipurile structurale dictate strict de legea rapoartelor geometrice, cum este de ex. cazul CdF_2 de coordinaţie cubică (8) după raportul $\frac{R_{Cd}}{R_F} = 0,774 > 0,732$.

In cazul $CdCl_2$, unde ionul de Cl^- este puternic polarizat, reţeaua capătă o structură ionică stratificată al cărei paralelipiped elementar este format din trei pachete Cl-Cd-Cl rotite unele faţă de altele şi la care cationii ajung în aceeaşi poziţie pe verticală din 3 în 3 straturi (fig.383).

Iodura de cadmiu, cu halogenul cel mai puternic polarizat, prezintă tot o structură stratificată, în care însă, paralelipipedul elementar este format numai din două pachete analoge, I-Cd-I, dar aşezate cu anionii faţă în faţă (fig.380,384)

Un efect şi mai puternic de polarizaţie se produce în cazul PbI_2, în care cationul are o capacitate de polarizaţie activă şi mai mare. Structura stratificată are două pachete

I-Cd-I așezate față în față și se suprapun, fiecare pachet constituind un paralelipiped elementar (fig.385).

In interiorul acestor pachete se mențin legăturile heteropolare dar legăturile dintre pachete sînt slabe, de tipul legăturilor Van der Waals, datorită faptului că anionii (cu același fel de sarcină) se resping între ei cu atît mai puternic cu cît sînt mai apropiați (de la $CdCl_2$ la PbI_2).

Distanțele dintre pachete fiind astfel mult mai mari decît distanțele dintre ionii aceluiași pachet și legăturile mult mai slabe, coheziunea dintre pachete este slabă și permite clivajul cristalelor respective.

La o polarizare și mai puternică iau naștere structurile moleculare, în care cationii și anionii sînt grupați prin legături de valență.

In structurile moleculare numărul de coordonate este mic (1,2) iar distanța interatomică este și mai mică decît în rețelele de coordonare. O asemenea rețea moleculară prezintă, de ex. $HgCl_2$ în care fiecare cation este înconjurat de 8 anioni, din care însă doi ioni de clor sînt mult mai apropiați de cationi decît ceilalți, formînd molecule $HgCl_2$.

Cristalele moleculare sînt larg răspîndite la compușii organici.

4.3. <u>Anionii complecși</u>

Reducerea distanțelor dintre ioni, ca o consecință a polarizării duce la formarea de ioni complecși.

Așa este cazul cu ionii $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$ și $(NO_3)^{1-}$ în care cationii cu rază mai mică și cu sarcină mare, C^{4+}, N^{5+}, S^{6+}, se înconjoară cu ioni de valență mică și rază mare.

Polarizarea este atît de puternică încît distanța N-O în cristalul de $NaNO_3$ este abia de 1,22 Å, adică mai mică chiar decît raza ionului de oxigen (1,32 Å) și la fel distanța O-O din ionul $(CO_3)^{2-}$ din calcită, $CaCO_3$, care este de numai 1,25 Å.

Datorită acestei apropieri strînse a ionilor elementari din ionii complecși, aceștia prezintă o rezistență importantă și se comportă ca grupuri unitare, atît în rețea cît și

în stare lichidă(fig.361,362),rețeaua calcitei.

4.4. Legea lui Goldschmidt

Pe considerentele expuse mai sus, Goldschmidt a formulat următoarea lege aproximativă cu privire la structura cristalelor ionice.

Structura sistemului ionic este determinată de relația numerelor de ioni (coordonare), de razele "sferelor ionice" și de proprietățile de polarizare ale ionilor.

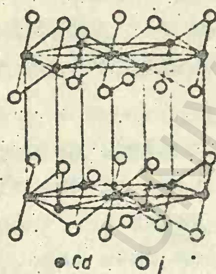


Fig.360

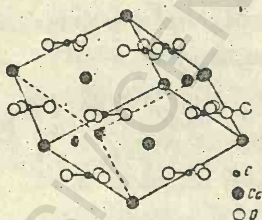


Fig. 361

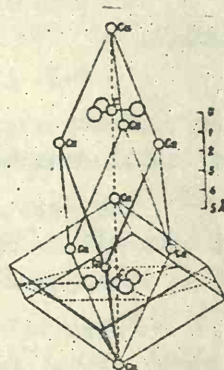


Fig. 362

5. ENERGIA RETELEI CRISTALINE

După cum am mai văzut, starea normală a corpului solid este starea cristalizată, pe cînd starea amorfă este nestabilă şi are tendinţa de a trece în starea cristalizată.

Aceasta se datoreşte faptului că starea cristalină cere o energie mai mică decît starea amorfă.

Starea cristalină este rezultatul unui proces exoterm. La cristalizare se eliberează o cantitate de energie care, pentru formarea unei molecule gram de substanţă cristalină din ioni liberi cu sarcini opuse, constituie energia reticulară.

Reciproc, energia de reţea este egală cu lucrul necesar pentru desfacerea unei molecule gram de substanţă cristalizată în ionii componenţi.

Cu cît energia reticulară eliberată la formarea moleculei gram de substanţă cristalină este mai mare, cu atît substanţa este mai stabilă.

5.1. Factori care determină energia reţelei cristaline.

Particulele constituitive ale cristalului sînt legate între ele prin forţe de atracţie coulombiene. Aceste forţe sînt cu atît mai mari, cu cît sînt mai mari sarcinile electrice ale ionilor şi, la distanţa respectivă, se găsesc în echilibru cu forţele de respingere.

La cristalele ionice, al căror cîmp electric prezintă o simetrie sferică, forţa de atracţie creşte pe măsură ce distanţa dintre ioni se micşorează.

Odată cu apropierea sferelor ionice, de semn contrar, apare însă forța de respingere dintre cele două învelişuri electronice cu sarcină de acelaşi fel, care devine foarte puternică spre contactul lor.

La o anumită distanță care, în cazul ionilor nepolarizați, reprezintă suma razelor anionului şi cationului, cele două forțe se echilibrează. La această distanță energia rețelei este minimă.

Forța de atracție care asigură acest echilibru este cu atît mai mare, cu cît distanța dintre centrele celor doi ioni este mai mică, în cazul respectiv, cu cît suma razelor anionului şi cationului este mai mică.

In afară de aceşti factori principali care determină energia reticulară a rețelelor ionice, un rol important mai are şi tipul de structură al cristalului în ceea ce priveşte modul cum sînt repartizate şi cum îşi exercită acțiunea de atracție şi de repulsie sarcinile ionilor componenți. Acest factor caracteristic fiecărui tip de structură, a fost determinat şi este exprimat prin aşa numita constantă a lui Madelung.

5.2. Calculul teoretic al energiei de rețea

Pe baza considerațiilor expuse, M.Born a calculat în 1919 energia reticulară a cristalelor ionice de tipul NaCl, stabilind următoarea formulă:

$$U = \frac{a.W_1.W_2.e^2N}{D}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$$, în care:

U = energia reticulară

W_1 şi W_2, valențele celor doi ioni.

e = sarcina unui electron

N = numărul lui Avogadro

a = constanta lui Madelung, care, pentru rețelele de tipul NaCl este 1,7475.

D = distanța dintre centrele ionilor

m = coeficientul de respingere, care depinde de natura chimică a substanței şi care în cazul halogenurilor alcaline este 9.

Concentrînd toate constantele enumerate mai sus într-o singură constantă, formula s-a simplificat sub forma:

$$U = 512{,}1 \frac{W_1 \cdot W_2}{R_K + R_A}$$

Pentru clorura de sodiu, $U_{NaCl} = 512{,}1 \frac{1 \times 1}{0{,}98+1{,}81} =$ $= 183{,}8$ Kcal.

Ulterior, A.F.Kapustinski a modificat această formulă, sub forma:

$$U = 256{,}1 \frac{\Sigma n \cdot W_1 \cdot W_2}{R_K + R_A}$$ şi mai recent (1943)

sub forma:

$$U = 287{,}2 \frac{\Sigma n \cdot W_1 \cdot W_2}{R_K + R_A} - \left(1 - \frac{0{,}345}{R_K + R_A}\right),$$

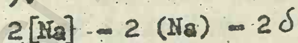
în care Σn este numărul de ioni.

5.3. Determinarea experimentală a energiei

Acest calcul teoretic a fost verificat pe cale experimentală prin aşa numitul "proces circular" care se exemplifică, cu formarea NaCl, după reacţia $2[Na] + (Cl_2) = 2[NaCl] + 2\,Q$. La formarea NaCl din sodiu metalic şi clor gazos se produc o serie de procese succesive, cu absorbţie sau degajare de căldură, ale căror rezultate pot fi determinate experimental. Insumarea lor duce la determinarea energiei reticulare.

Trecînd fazele solide între paranteze drepte şi fazele gazoase între paranteze curbe, reacţiile succesive se petrec după ecuaţiile următoare:

(1) Pentru aducerea sodiului din stare solidă în stare gazoasă se consumă o cantitate de căldură, căldura de sublimare (δ):


$$2[Na] - 2\,(Na) - 2\delta$$

în care căldura de sublimare este suma căldurii de topire ($\rho = 0{,}78$) şi a căldurii de evaporare ($\lambda = 26{,}13$) deci $\delta = \rho + \lambda = 0{,}78 + 26{,}13 = 26{,}91$ Kcal.

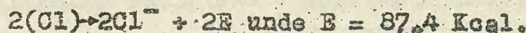
(2) Transformarea sodiului gazos în ion se face de asemenea cu consum de energie, căldura de ionizare (I):


$2(Na) \rightarrow 2 Na^+ - 2\ I$ unde $I = 118$ Kcal.

(3) Pentru desfacerea moleculei de clor în atomi se consumă căldura de disociere (D):


$(Cl_2) \rightarrow 2(Cl) - D$ în care $D = 56,8$ Kcal.

(4) Atomul de clor captează electronul eliberat de sodiu la ionizare şi se transformă în ion, cu degajarea căldurii de afinitate electronică (E).


$2(Cl) \rightarrow 2Cl^- + 2E$ unde $E = 87,4$ Kcal.

Valoarea lui E nu s-a determinat experimental, dar se calculează din procesul circular, cunoscînd ceilalţi factori, determinaţi.

(5) In fine, ajunşi în stare ionică, iodul şi clorul, se unesc degajînd o cantitate de căldură 2U care corespunde energiei reticulare a NaCl.

După legea lui Hess, căldura de formare a unei combinaţii este aceeaşi, fie că procesul s-a produs într-o singură fază, fie că s-a produs în mai multe faze succesive.

Insumînd deci energiile degajate sau absorbite în fazele succesive de mai sus, va rezulta căldura de formare (Q) a clorurii de sodiu:

$$-2\delta - 2\,I - D + 2\,E + 2\,U = 2\,Q \text{ sau}$$

$$-\delta - I - \frac{D}{2} + E + U = Q, \text{ de unde:}$$

$$U = Q + \delta + I + \frac{D}{2} - E \text{ sau}$$

$$U_{NaCl} = 97,7 + 26,91 + 117,7 + 28,4 - 87,4 = 183,31 \text{ Kcal.}$$

Această valoare este comparabilă cu cea calculată teoretic de M.Born.

Tot rezultate apropiate s-au obţinut şi în cazul altor substanţe. De ex. pentru KBr, calculat, U = 155,8, det.ex.U=157,8
FeO " U = 952,7, " " U=954.

S-a constatat însă că la alte substanţe diferenţele sînt mari. De ex.pentru blendă ZnS, din calcul rezultă U = 784 iar experimental U = 852. Această diferenţă atît de mare se

datorește polarizației puternice.

La ionii polarizați, unde distanțele interionice nu mai corespund sumei razelor ionice, formulele teoretice nu mai pot fi aplicate cu bune rezultate.

In cazul blendei care are raportul $\frac{R_K}{R_A} = \frac{0,83}{1,74} = 0,48$ căruia îi corespunde numărul de coordonare 6, polarizarea puternică a anionului face ca distanța Zn - S să se micșoreze întratît încît să se schimbe și coordonarea care este tetraedrică (4), ce corespunde unui raport mult mai mic, (0,225).

La cristalele covalente și metalice, metoda de determinare prin calcul a energiei reticulare devine inaplicabilă.

5.4. Coeficienții energetici ai lui Fersman

Avînd în vedere importanța deosebită pe care o prezintă energia rețelei cristaline în analiza proceselor naturale, geochimice și dificultățile pe care le prezintă metodele arătate, unul din fondatorii geochimiei, A.E.Fersman, a elaborat o metodă practică și rapidă dedusă din simplificarea formulei lui Kapustinski și fundamentată pe aceleași considerente fizice care stau la baza deducției lui Bohr și a procesului circular.

El introduce în formula lui Kapustinski un sistem de coeficienți energetici, așa numitele EC-uri, care permit calcularea energiei rețelei cristaline a foarte multor combinații, unele de compoziție complexă, cum sînt de ex. silicații la care formulele Bohr-Kapustinski nu se pot aplica, cu o precizie, practic satisfăcătoare.

După Fersman "EC-ul este cantitatea de energie pe care o aduce fiecare ion într-o combinație heteropolară, atunci cînd ea se formează din ioni aflați la infinit".

Menționînd coeficientul lui Kapustinski (256,1), care la scara EC-urilor reprezintă energia corespunzătoare unei molecule-gram de materie în Kcal și aplicînd principiul aditivității, Fersman stibilește pentru compușii binari formula:

$U = 256,1\,(a.EC_K + b.EC_A)$, în care a și b reprezintă

numărul de cationi şi respectiv, de anioni din moleculă.

Pentru combinaţiile mai complexe, formula devine generală:

$$U = 256,1\ (a\ EC_1 + b\ EC_2 + c\ EC_3 \mp d\ EC_4 \ldots)$$

Pentru calculul coeficienţilor energetici, Fersman foloseşte trei procedee:

a. Plecînd de la valoarea energiei reticulare, determinată pe alte căi, se deduce valoarea EC-urilor respective, aplicînd formula de mai sus.

Astfel, în cazul KF, care este compusă din ioni cu aceeaşi valenţă şi cu aceeaşi rază şi care deci trebuie să aibă EC-uri de aceeaşi mărime, $EC_K = EC_F = EC$, cunoscînd energia reţelei, $U = 190,4 = 256,1\ (EC_K + EC_F) = 256,1\ (2\ EC)$, de unde $EC_K = \frac{190,4}{2.256,1} \doteq 0,37$.

Mai departe, cunoscînd energia reţelei pentru KBr (155,8 Kcal) se poate calcula EC-ul pentru Br.

$$U_{KBr} = 155,8 = (EC_K + EC_{Br})\ 256,1, \text{ de unde:}$$

$$EC_{Br} = \frac{155,8 - 256,1\ EC_K}{256,1} = \frac{155,8 - 265,1\ .\ 0,37}{256,1} = \frac{155,8 - 94,76}{256,1} =$$

$$= \frac{61,04}{256,1} = 0,23.$$

b. In cazul cînd nu se cunoaşte valoarea experimentală a lui U, Fersman a calculat energia reticulară după formula lui Kapustinski şi apoi a determinat EC-ul căutat în acelaşi mod.

c. S-a dovedit că, în majoritatea cazurilor EC-urile corespund cu valorile calculate prin formula aproximativă $EC - \frac{W^2}{2r}$ în cazul ionilor monovalenţi cu raza mijlocie şi $EC = \frac{W^2}{2r} . 0,75\ (r + 0,20)$ pentru ceilalţi ioni, de ex.

$EC_F = \frac{W^2}{2r} = \frac{1}{2.1,33} = 0,37$, valoare egală cu cea experimentală, iar pentru calciu:

$$EC_{Ca} = \frac{W^2}{2r} . 0,75\ (r + 0,20) = \frac{4}{2.1,06} . 0,75\ (1,06 + 0,20) = 1,78$$

faţă de 1,75 cît rezultă din determinările experimentale.

d. Plecînd de la ideea că energia de ionizare este egală cu energia de formare a rețelei cristaline din ioni, care reprezintă în fapt același fenomen dar de semn contrar, Fersman a folosit potențialul total de ionizare în determinare EC-urilor.

Așa de ex. după cum am văzut, căldura de ionizare a Na este de 117,7 Kcal. Reducînd această valoare la scara Ec-urilor prin împărțirea cu constanta lui Kapustinski rezultă $EC_{Na} = \frac{117,7}{256,1} = 0,46$, foarte apropiat de valoarea experimentală (0,45), ceea ce explică și sensul fizic al coeficienților energetici.

Pentru ionii complecși EC-urile au fost calculate prin aceleași metode ca și EC-urile ionilor simpli, obținîndu-se valori satisfăcătoare.

De ex. $EC_{(SO_4)^{2-}} = \frac{W^2}{2r} = \frac{2^2}{2.2,95} = 0,68$, valoarea apropiată de cea determinată pe baza datelor experimentale (0,70).

Pentru calculul energiei reticulare a combinațiilor care conțin un ion complex se introduce în formula EC-ul ionului complex. De ex. $U_{NH_4Cl} = 256,1\,(EC_{NH_4} + EC_{Cl}) = 256,1 \cdot (0,36 + 0,25) = 156$ (experimental, 153).

Fersman a întocmit tabele în care sînt trecute EC-urile majorității ionilor simpli și ale principalilor ioni complecși.

<u>În concluzie</u>: Din cele prezentate rezultă că înlocuirea ionilor dintr-o rețea cu alți ioni, care au aceeași sarcină, aceeași valență și aceeași rază, nu modifică energia reticulară și deci nu duce la modificarea rețelei respective.

Energia reticulară este unul din factorii determinați ai proprietăților materiei cristalizate.

.5. LEGĂTURILE DINTRE PARTICULELE CONSTITUTIVE ALE REȚELEI CRISTALINE.

Caracterul rețelei cristaline este determinat nu numai de starea particulelor componente (atomi, ioni sau molecule), de dimensiunile acestora ci și de forțele de legătură care le unesc și care determină în mare măsură proprietățile fizice și chimice ale cristalelor.

După natura particulelor componente, după proprietăți-

le atomilor care constituie rețeaua și după modul cum acționează forțele lor electrostatice, se pot realiza mai multe feluri de legături între aceste particule, dar principalele, sînt patru tipuri de legături; ionice sau heteropolare, covalente sau homeopolare, metalice și Van der Waals.

6.1. Legăturile ionice

După cum știm, elementele cu număr ceva mai mic sau mai mare de electroni decît gazele inerte învecinate, care au adică un număr mai mic de electroni pe ultimul strat, au tendința de a ajunge la o configurație stabilă de tipul gazelor inerte, de exemplu, sau alt tip stabil.

Aceasta se realizează prin cedarea sau primirea unor asemenea electroni care au legătura slabă sau prin punerea în comun a unor asemenea electroni.

Astfel Na, din grupa metalelor alcaline cu numărul de ordine 11 are un electron în plus față de gazul inert vecin, Ne_{10}. Acest electron are o orbită foarte excentrică și o legătură mult mai slabă decît cei din stratul inferior, saturat. Natriul are tendința de a ceda acest electron pentru a rămîne cu configurația stabilă a neonului. In acest caz însă, nucleul său rămîne cu o sarcină pozitivă în plus față de înveliș și se transformă într-un ion pozitiv sau cation.

Pe de altă parte, de ex. Cl. din grupa halogenilor, care are numărul de ordine 17, cu 7 electroni în stratul periferic M, are un electron în minus față de gazul inert vecin Ar, cu numărul 18.

El are tendința de a capta un asemenea electron pentru a-și completa octetul pe ultimul înveliș (M) și a ajunge la forma stabilă a aragonitului.

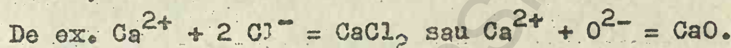
Prin captarea acestui electron, clorul capătă o sarcină electrică negativă în plus față de sarcinile pozitive ale nucleului și devine ion negativ sau anion.

In felul acesta, halogenii captînd electronii slab legați ai metalelor alcaline, ambele elemente se vor transforma în ioni de semn contrar care se vor atrage și se vor neutraliza.

Legătura realizată între cei doi ioni este o legătură ionică.

Metalele bivalente din grupa a II-a, care au cîte doi electroni slab legaţi şi în plus faţă de gazele inerte vecine, au tendinţa de a ceda aceşti electroni, devenind cationi bivalenţi.

Electronii lor pot fi captaţi de doi atomi de halogen sau de elementele din gr.VI, care au cîte doi electroni în minus faţă de gazele inerte vecine şi care devin anioni bivalenţi.


De ex. $Ca^{2+} + 2\ Cl^{-} = CaCl_2$ sau $Ca^{2+} + O^{2-} = CaO$.

Cu aceeaşi tendinţă de a ajunge la configuraţia de gaz inert, adică de ionizare, unele elemente se pot transforma, în anumite condiţii, fie în cationi, fie în anioni, cedînd sau captînd electronii din stratul nesaturat.

Astfel S_{16} cu 6 electroni pe învelişul periferic, M, poate capta 2 electroni, devenind anion bivalent cu configuraţia argonului, ca în sulfuri, sau, poate ceda cei 6 electroni devenind cation hexavalent, cu configuraţia neonului, ca în sulfaţi.

Un caracter aparte prezintă elementele din partea a II-a a perioadelor IV-VI, care urmează după Ni_{28}, Pd_{46} şi Pt_{78}, începînd cu Cu_{29}, care are în învelişurile K,L,M,N respectiv 2,8,18 şi 1 electron.

Aceştia, prin cedarea electronilor de valenţă, devin cationi cu configuraţia Kr_{36}, Xe_{54} şi Rn_{86}, avînd învelişul stabil format din 18 electroni (v.tablou). Ei au mai fost numiţi şi cuproioni.

6.2. Valenţa electrostatică

După concepţiile mecanicei cuantice, electronul se mişcă atît de repede pe traiectoria sa, mobilă în jurul nucleului, încît sarcina lui electrică poate fi considerată ca răspîndită în jurul nucleului sub forma unui nor de electricitate negativă, aşa numitul nor electronic.

Orbita liniară din modelul atomic al lui Bohr este

înlocuită în acest caz cu o orbită care reprezintă domeniul în care electronul poate fi găsit în modul cel mai frecvent. Forma norului electronic poate fi sferică sau elipsoidă. La particulele ionice, forţele electrostatice de atracţie, sînt neorientate şi se repartizează în mod egal între ionii vecini de semn contrar.

Astfel, de ex., în cazul NaCl, unde fiecare ion de Cl este înconjurat octaedric de 6 ioni de Na şi invers, valenţa anionului este echilibrată de cîte 1/6 din valenţa fiecăruia din cei 6 ioni de Na care-l înconjoară, după cum valenţa cationului este, la fel, echilibrată de cîte 1/6 din valenţa fiecărui ion de Cl care-l înconjoară.

Fracţiunea de valenţă care contribuie la echilibrarea sarcinei de valenţă a ionului de semn contrar în a cărui coordonare se găseşte ionul central considerat, a fost numită de către Pauling, valenţă electrostatică.

Socotind anionul ca ion central, valenţa electrostatică este dată de relaţia: $Ve = \frac{V_A}{N_c}$. In cazul NaCl şi pentru anionul Cl^- şi pentru cationul Na^+, tot monovalent , $Ve = \frac{1}{6}$. In cazul CaF_2, cu număr de coordonare 8: 4, fiecare ion de Ca^{2+} Cedează unui ion F^-, 1/8 din cele 2 valenţe ale sale şi deci valenţa electrostatică a Ca^{2+} este $2.\frac{1}{8} = \frac{1}{4}$ dintr-o valenţă şi de asemenea, fiecare ion de F^- cedînd cîte 1/4 din valenţa sa fiecăruia din cei 4 ioni de Ca^{2+} din coordonarea sa, are valenţa electrostatică tot egală cu $\frac{1}{4}$.

In cazul acestor cristale ionice nu mai este vorba de molecule NaCl de ex., ci de o structură continuă, în care ionii pozitivi şi negativi se repetă periodic în coordonarea respectivă.

Structurile ionice în care valenţele electrostatice sînt repartizate uniform, ca în NaCl, se numesc <u>structuri ionice izodesmice</u>.

In alte structuri valenţele electrostatice nu sînt însă uniform repartizate. Astfel, în cazul KNO_3, azotul formează cu oxigenul un anion complex, $(NO_3)^{1-}$ în care N^{5+} este strîns leagt coordinativ de trei ioni de O^{2-} prin 5 din cele

6 valenţe ale lor, iar pentru K^{1+} rămîne o singură valenţă.
Asemenea cristale ionice, anizodesmice, prezintă şi sulfaţii (radical $(SO_4)^{2-}$, carbonaţii, (radical$(CO_3)^{2-}$ etc.

In unele cazuri cationul central din radical leagă numai jumătate din valenţele oxigenului, celelalte valenţe ale anionului sînt legate de cationi secundari, ca de ex. în cazul zirconului 4+ Zr^{4+} $[SiO_4]^{4-}$ .Aceste structuri se numesc mezodesmice.

Trebuie remarcat faptul că în ionii complecşi,formaţi în urma unei puternice polarizaţii a ionilor de oxigen nu mai este vorba de legături ionice propriu-zise, ci, mai degrabă,de nişte legături de tranziţie între cele ionice şi cele covalente.

Legăturile ionice conferă substanţelor proprietăţi care sînt în funcţie de caracterul ionic, de tăria legăturilor şi de distanţa dintre ioni.
Astfel duritatea cristalelor este proporţională cu valenţa şi invers proporţională cu distanţa interatomică.
Tot la fel variază temperaturile de topire. De ex. d_{NaI} = 3,18 Å şi are p.t. = 660° pe cînd d_{NaF} = 2,31 Å iar p.t. = 988°.

Cristalele ionice au în general coeficienţi de dilatare termică mici şi sînt dielectrici. Conduc însă electricitatea în stare topită şi uneori în soluţie apoasă, ca urmare a disociaţiei electrolitice, cum îi cazul de ex. al clorurilor halogenate. Cu excepţia TR şi a metalelor de tranziţie, acestea sînt în general, transparente şi incolore.

6.3. Legăturile covalente

Legătura covalentă, homeopolară sau atomică se realizează prin punerea în comun a cîte unui electron de valenţă a atomilor neutri, de acelaşi fel sau diferiţi, care, astfel, capătă o configuraţie stabilă de gaz inert.

Astfel, doi atomi de clor, punînd în comun cîte un electron, dau molecula de Cl_2, în care ambii atomi, completîndu-şi octetul de electroni, au căpătat configuraţia argonului:



De asemenea, carbonul, punînd în comun fiecare electron al său cu cîte un electron din 4 atomi de hidrogen, formează o moleculă de metan, în care carbonul capătă configirația neonului, iar hidrogenul, configurația, de asemenea stabilă, a heliului.

In cazul legăturii covalente electronii din dublet se mişcă în jurul ambelor nuclee atomice, pe o orbită moleculară, care reprezintă întrepătrunderea celor două orbite atomice.

Aici norul electronic nu mai este sferosimetric. Densitatea lui maximă se găseşte între nucleele atomilor, aşa că legăturile capătă o orientare determinată.

Coordonarea depinde de valenţă şi de aceea numerele de coordonare sînt mici (1-4).

In cazul diamantului, unde atomii de carbon tetravalent au o coordonare tetraedrică, legătura covalentă se realizează prin formarea a patru dublete de electroni care gravitează în plane perpendiculare pe linia de unire a atomului central cu atomii din colţurile tetraedrului şi sînt situate la jumătatea acestei distanţe care este de 1,54 Å ($2R_C = 2.0,77$) Fig.363.

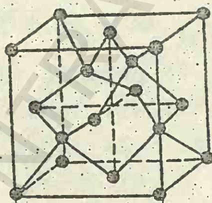


Fig.363 a

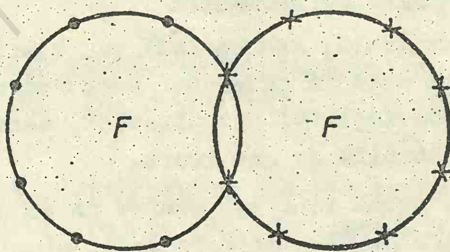


Fig.363 b.

La rîndul său, fiecare atom din colţul tetraedrului este un atom central în mijlocul altui tetraedru de atomi de carbon, cu aceeaşi configuraţie.

Fiecare atom de carbon realizează astfel configuraţia cu octet de electroni a neonului.

```
        ·C·
 ·C  :  C  :  C·
        ·C·
```

După cum se vede, aici cele patru legături covalente sînt orientate simetric în spaţiu după cele 4 direcţii ale colţurilor de tetraedru, care fac între ele un unghi de $109^{o}18'$.

In felul acesta, cristalul apare ca o moleculă uriaşă cu reţea de coordonare, ale cărei legături covalente au aceeaşi tărie în toate direcţiile (structură homodesmică), ceea ce explică duritatea foarte mare a diamantului (D = 10).

Această structură este întîlnită la foarte mulţi compuşi organici, unde atomii de carbon au aceeaşi coordonare tetraedrică şi aceeaşi distanţă interatomică (1,54 Å).

Orientarea tetraedrică a legăturilor dintre atomi nu permite însă o aranjare compactă şi de ex.la diamant, atomii de carbon ocupă numai 33,8% din volum.

Legăturile covalente conferă, în general substanţelor proprietăţi asemănătoare cu legăturile ionice, dar nici în stare topită acestea nu conduc electricitatea.

Ele au indici de refracţie foarte mari şi luciu adamantin.

Absorbţia luminii variază cu tăria legăturilor covalente:

-la diamant acţionează numai în spectru ultraviolet; pentru rest, diamantul este transparent;

-la blendă, siliciu, staniu, care au legături mai slabe, se produce absorbţia în spectrul vizibil; sînt colorate şi netransparente.

6.4. Legăturile metalice

Spre deosebire de legătura ionică şi de cea covalentă, aici electronii de valenţă nu mai aparţin unui singur atom. Fiecare atom cedează aceşti electroni, care formează un sistem electronic comun întregii structuri, un "nor" sau "gaz" electronic, în care sînt învăluiţi atomii lipsiţi de învelişul periferic al electronilor de valenţă care poartă din această cauză un exces de sarcini pozitive din nucleu.

Această situaţie a atomilor învăluiţi de norul de electroni face ca structurile să fie determinate numai de raporturile geometrice. Prezenţa acestui sistem electronic comun explică conductibilitatea electrică şi calorică, opacitatea şi puterea mare de reflexie a metalelor.

Şi aici "norul de electroni este sferosimetric, aşa că forţele de legătură sînt neorientate şi acţionează cu aceeaşi putere în toate direcţiile, determinînd o aranjare compactă a atomilor în structuri care au numere mari de coordonare, pînă la 12.

Aceste structuri, foarte caracteristice pentru metale, mai pot fi întîlnite şi la o serie de sulfuri, arseniuri etc.

Legăturile metalice determină structuri simple: pe de-o parte aranjări cubice compacte şi cubice centrate intern, iar pe de altă parte, hexagonal compacte, care conferă metalelor proprietăţi mecanice deosebite.

Cele cu aranjare cubică se deosebesc prin plasticitatea lor foarte accentuată (maleabile, ductile), ca de ex. Au, Cu, Fe, pe cînd cele cu aranjare hexagonală, cu reţeaua mai rigidă, sînt în general casante (de ex. Mg.).

6.5. Legăturile Van der Waals

Legăturile Van der Waals sau moleculare se realizează între moleculele care ocupă nodurile reţelei cristaline, pe baza valanţelor reziduale, în cea mai mare parte neorientate, aşa că nici forţele Van der Waals, în ansamblu, nu sînt orientate în spaţiu şi pot duce la structuri compacte de coordonare ridicată.

Numai rar însă forma moleculei este sferică şi de aceea aranjarea complectă a atomilor se realizează adesea în mod destul de complicat.

Forţele de legătură Van der Waals dintre molecule sînt slabe, dar în interiorul moleculelor acţionează de obicei forţe puternice de atracţie de altă natură (covalente etc.), aşa că din punct de vedere al legăturilor, reţelele moleculare apar ca reţele complexe.

Ele se întîlnesc la cristalele de grafit, iod, sulf etc. şi la foarte multe combinaţii organice.

Legăturile Van der Walls conferă cristalelor o duritate mică, temperatură joasă de topire şi solubilitate mare. Dau compresibilitate şi coeficienţi de dilatare termică mari.

Cristalele nu conduc electricitatea, sînt transparente şi diamagnetice, ceea ce le deosebeşte categoric de structurile metalice.

6.6. Forme intermediare şi complexe de legături

Am examinat mai sus cele patru tipuri principale de legături întîlnite la cristale dar, cristale a căror structură să fie asigurată de un singur asemenea tip de legătură, sau mai cu seamă de un asemenea tip de legătură pur, se întîlnesc mai rar.

Mai frecvent se întîlnesc cristale în care acţionează mai multe feluri de legături sau acţionează legături intermediare, între diferite tipuri.

Reţele care prezintă un singur tip de legătură, cum este de ex. reţeaua metalică a cuprului şi a metalelor, în general, se numesc <u>homodesmice</u>.

Structurile care prezintă mai multe feluri de legături se numesc <u>heterodesmice</u>. Aşa sînt reţelele ionice cu ioni complecşi ca KNO_3, reţelele stratificate, ca reţeaua molibdenitului (MoS_2) şi aşa sînt, în general, reţelele moleculare, cum este de ex. reţeaua sulfului rombic.

Legăturile intermediare între tipurile principale de legătură se realizează în două moduri: prin polarizarea ionică și prin rezonanță sau mezomerie.

In urma polarizației ionice puternice, legătura ionică își pierde, mai mult sau mai puțin caracterul heteropolar, devenind semipolară sau semiionică.

Astfel se realizează legăturile de tranziție între legătura ionică și legătura covalentă, ca de ex. în cazul blendei (ZnS).

Ca urmare a influenței reciproce dintre diferite tipuri de legătură care acționează în aceeași structură, ia naștere un tip intermediar de legătură, bine determinat prin energia sa caracteristică. Această legătură de rezonanță ar fi o rezultantă a diferitelor tipuri de legătură care se compun, așa cum se consideră în cazul apei, unde patru feluri de legături, polare, nepolare și semipolare, sau naștere unei legături unice, de rezonanță.

<u>In structurile ionilor complecși</u> acționează forțele de legătură covalente în interiorul ionului complex, iar între ionii complecși și ceilalți ioni simpli acționează preponderent forțele de legătură heteropolare.

Legătura covalentă dintre doi atomi se realizează prin punerea în comun a cîte unui electron. In cazul ionilor complecși, de multe ori însă, cei doi electroni puși în comun aparțin numai la unul din cei doi atomi (donorul), realizînd orbita cu celălalt atom (acceptorul), numai pe seama lor. Aceste legături sînt legături coordinative sau dipolare. Ex. $(NH_4)^+$ în halogenuri, $(CO_3)^{2-}$ în calcită, $(SO_4)^{4-}$ în sulfați anhidri etc., precum și în silicații cu tetraedri de $(SiO_4)^{4-}$.

<u>Rețelele ionice stratificate</u> constă din pachete alcătuite dintr-un plan de cationi situat între două strate de anioni.

Asemenea structuri se întîlnesc la rețelele ionice cu cationi puternic electropozitivi și anioni cu electroni de

văle[illegible] slab legați, unde anionii sufer o deformare puternică prin polarizare.

Aici, cationul este înconjurat simetric de anioni, pe cînd în jurul anionului, cationii sînt distribuiți asimetric.

In interiorul pachetului se realizează legături heteropolare între cationi și anioni, dar și legături covalente între cationii din același strat.

Intre pachete, care vin în contact prin strate de același fel (anioni), acționează forțele slabe, Van der Waals, care permit clivajul lesnicios al cristalelor. De ex. CdI_2, PbI_2, $Li(OH)$.

Rețeaua grafitului este tot o rețea stratificată în care atomii de carbon formează plane reticulare cu ochiuri hexagonale, unde fiecare atom de carbon este legat covalent cu trei atomi vecini. A patra valență care-l leagă de un atom din stratul vecin intră în compunerea forțelor moleculare care fac legătura mult mai slabă dintre strate, cauza clivajului foarte ușor.

In rețelele moleculare, atomii sînt legați covalent în molecule, iar moleculele sînt legate între ele prin forțe Van der Waals. Ex. H_2O, CO_2, H_2O_2, compușii organici.

In rețelele metaloidice acționează legăturile mixte, covalente, ionice și metalice.

6.7. Identificarea caracterului legăturilor structurale după densitatea electronilor.

Intensitatea difracției razelor X pe diferite plane reticulare ale unui cristal depinde de structura particulei și mai ales de numărul și repartiția electronilor din învelișul atomilor componenți.

Interpretînd, prin analiza matematică, valorile acestor intensități, se construiesc diagrame cu curbe de egală densitate de electroni.

In jurul fiecărui atom sînt dispuse curbe concentrice dese, care reprezintă proiecția suprafețelor sferice, de egală densitate, a electronilor ce înconjoară nucleul.

In spaţiul dintre particule, aceste curbe se răresc şi capătă forme mai puţin simetrice, eliptice, de lemniscate etc.

Din dispoziţia acestor curbe se poate stabili poziţia şi felul de legătură al atomilor în structură cristalină. Astfel, în jurul reţelelor cu legături polare între două particule învecinate scade pînă la zero; de unde rezultă că în aceste structuri, legătura nu se realizează prin electroni comuni. Acest lucru se vede în diagrama NaCl, realizată prin proiecţia pe planul (110) al reţelei (fig.364).

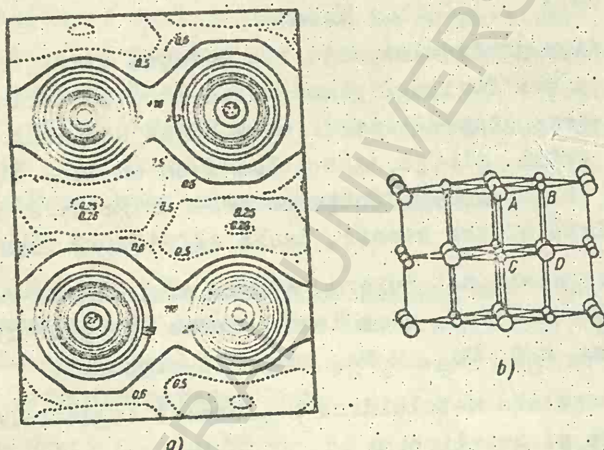


Fig. 364.

In cazul reţelelor cu legătură homeopolară sau metalică, densitatea electronilor între particule învecinate scade treptat, ajungînd însă, la valori minime diferite de zero.

In cazul legăturilor covalente particulele vecine sînt legate între ele prin aşa numitele "punţi de electroni", în care minimele au valori mai ridicate decît în spaţiul din jurul atomilor covalenţi, aşa cum se poate vedea din diagrama diamantului, realizată prin proiecţia reţelei tot după (110) (fig.365).

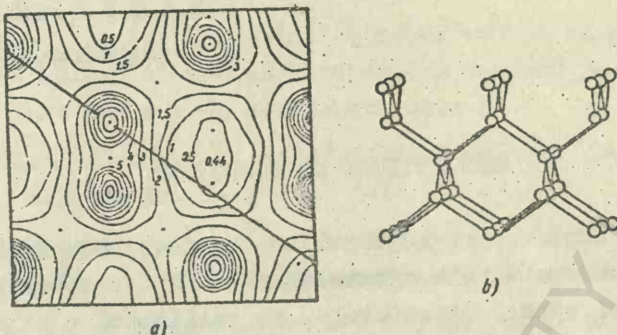


Fig.365.

In cazul legăturilor Van der Waals, apar de asemenea unele "punţi de electroni" care arată în fapt caracterul complex al acestor legături.

Legăturile metalice se pun în evidenţă printr-o repartiţie omogenă a electronilor în spaţiul interatomic al reţelei.

3. CRISTALOCHIMIE.

XIV. TIPURI DE STRUCTURI

După natura legăturilor care acţionează între particulele componente ale cristalelor şi după proprietăţile lor chimice şi atomic-structurale, se realizează o gamă foarte variată de structuri reticulare.

In prezentarea sistematică a acestor structuri s-a folosit, în primul rînd, o grupare a lor pe baza compoziţiei chimice, de la elemente pînă la compuşii cei mai complecşi. In cadrul acestor grupări cu compoziţie chimică analogă, s-au separat clase de cristale pe criteriul geometric şi al legăturilor care acţionează în structură.

Pe măsură ce se aprofundează cunoştinţele despre natura şi modul de acţiune al acestor legături, se caută să se facă o clasificare bazată, în principal, pe tipul predominant de legătură chimică şi pe starea de ionizare a particulelor. In modul cel mai simplu şi mai general, această clasificare grupează structurile după cele patru tipuri principale de legături: metalice, ionice, atomice şi moleculare.

Structurile heterodesmice, bazate pe forme intermediare sau complexe de legătură, se cuprind într-una din aceste grupe, în general în grupa pe care o indică legătura predominantă. După acest criteriu vom prezenta, în cele de urmează, unele dintre tipurile mai importante şi caracteristice de structuri.

1. REŢELE METALICE.

1.1. Structuri homodesmice ale elementelor metalice.

Metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, berilul, magneziul, cuprul, argintul, aurul şi elementele de tranziţie, prezintă o structură compactă cu legătură pur metalică, sînt homo-

desi... Aceasta face ca ele să fie numite şi "metale adevărate".

a. Tipul cuprului reprezintă o reţea cubică compactă al cărei paralelipiped elementar este un cub centrat pe feţe (fig.366), în care numărul de coordonare este 12.

In afară de cupru, o asemenea structură mai prezintă Au, Ag, Ca, Sr, Al, Pb, Ni, Pt etc.

b. Tipul wolframului reprezintă o reţea cubică centrată intern (fig.367), cu numărul de coordonare 8.

Acest tip de structură se mai întîlneşte la metalele alcaline, la Ba, V, Mo, αFe etc.

c. Tipul magneziului constă dintr-o reţea hexagonală compactă care are paralelipipedul elementar de forma unei prisme hexagonale cu bazele centrate şi cu interiorul a trei prisme trigonale componente, alternativ, centrate (fig.368). Numărul de coordonare este 12.

La fel cu magneziul au structura şi Be, Ti, Zr, βCo etc.

Aceste structuri cu legătură tipic metalică şi compacte prezintă, pe lîngă proprietăţile comune pe care le conferă acest tip de legătură interatomică şi unele proprietăţi caracteristice aranjării particulelor componente.

Astfel, maleabilitatea, care se datoreşte planelor de mare densitate reticulară, ce sînt în acelaşi timp planele de translaţie, se manifestă la metalele cu structură cubică compactă de tipul cuprului, după feţele (111) - pe patru direcţii - deci mult mai intens decît la metalele cu structură hexagonală compactă unde plane de mare densitate şi direcţii de translaţie nu sînt decît feţele de bază (0001) şi mai intens ca la metalele cu structură de cub centrat intern, care sînt dure şi casante.

Un loc aparte ocupă, din acest punct de vedere, fierul, care prin tratament termic poate căpăta şi proprietăţi caracteristice metalelor din prima categorie şi proprietăţi caracteristice celei de-a doua categorii, ceea ce-i conferă deosebite calităţi metalurgice.

1.2. Structuri heterodesmice ale elementelor metalice.

Unele elemente metalice şi semimetalice prezintă struc-

turi de simetrie, în general mai coborîtă, cu aranjarea mai puţin compactă, în care legăturile prezintă treceri de la legătura metalică spre legătura covalentă, structuri heterodesmice.

<u>Tipul zincului</u> reprezintă o reţea hexagonală mai puţin compactă cu raportul $c:a=1,9>1,63$ al structurii compacte.

Aici fiecare atom este mai apropiat de 6 atomi vecini din acelaşi plan, legăturile devenind parţial covalente, pe cînd legăturile cu atomii din stratele vecine sînt legături metalice.

Aceeasi structură are si Cd.

b. <u>Tipul indiului</u> reprezintă o reţea tetragonală pseudocubică ($c:a=1,08$), cu feţele centrate. Legăturile din planele reticulare a au caracter parţial covalent, pe cînd între aceste plane legăturile sînt metalice.

c. <u>Tipul stibiului</u> reprezintă o reţea în formă de romboedru pseudo-cubic, cu unghiuri puţin diferite între ele ($94^{o}54'$; $92^{o}53'$ şi $92^{o}20'$).

Fiecare atom este mai puternic legat de trei atomi vecini, constituind straturi (001), în care legăturile au rezonanţă covalentă, pe cînd între strate acţionează legăturile metalice, mai slabe.

1.3. <u>Structuri intermetalice homodesmice</u>.

In anumite unităţi, metalele se pot substitui unele prin altele în nodurile reţelelor formînd aliaje ale căror structuri au aceleaşi caractere metalice.

Proporţiile în care se pot face aceste amestecuri omogene sînt în funcţie de dimensiunile atomilor, de structura învelişului lor electronic şi sînt condiţionate de asemănarea reţelelor lor cristaline.

De multe ori atomii substituenţi sînt amestecaţi în proporţii arbitrare, care se abat de la legea proporţiilor definite, constituind adevărate soluţii solide. Atomii ocupă poziţii întîmplătoare în reţeaua componentului principal formînd faze neordonate la orice temperatură şi la orice proporţie, ca

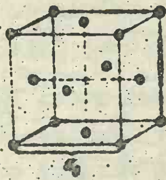
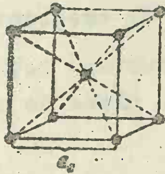




Fig. 366.



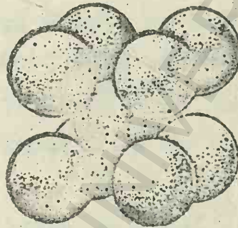


Fig. 367.

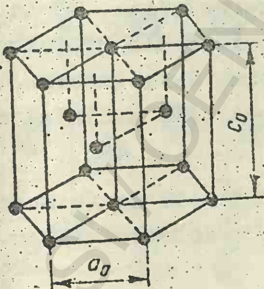


Fig. 368 a

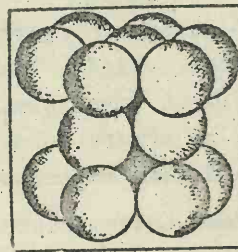


Fig. 368 b.

în sistemul Au-Ag, sau Au 3 Cu (fig.369 a), cu rețeaua cub centrat pe fețe, în care atomii celor două metale se situează, în mod arbitrat, pe colțuri și pe mijlocul fețelor.

Uneori, însă, cînd razele celor doi atomi se deosebesc prea mult, amestecurile neordonate se realizează numai la temperaturi ridicate. Prin răcire lentă rezultă structuri ordonate, în care atomii celor două metale ocupă anumite poziții simetrice - în rețea, iar atomii componentului în exces față de cerințele structurii sînt separați.

Astfel, sistemul Au-Cu, în care R_{Au} = 1,44 Å și R_{Cu} = 1,28 Å, în faza neordonată, de temperatură înaltă, prezintă o rețea compactă în formă de cub centrat pe fețe ca și sistemul Au-Ag, pe cînd la răcire treptată se formează două feluri de rețele ordonate, după proporția de amestec:

-în faza AuCu se realuzează o structură tetragonală în care plane de atomi de Au alternează cu plane de atomi de Cu(fig.369 b).

-iar în faza $AuCu_3$ se realizează o rețea cubică simplă de atomi de Au, centrată pe fețe cu atomi de Cu(fig.369 c).

In ambele cazuri structurile apar ca și cum ar fi compuse din două rețele distincte, pentru fiecare metal, întrepătrunse după anumite reguli. Asemenea rețele se mai numesc și suprastructuri sau suprarețele.

O categorie aparte de rețele intermetalice, cu caracter de soluții solide, dau elementele metalice din grupele 2, 3,4, și cele de tranziție. Aici se pot forma faze intermediare succesive, pe măsura coborîrii temperaturii și a modificării proporției dintre componenți.

Faze intermediare cu structură ordonată se formează și sub influența unui anumit rap rt între razele metalelor componente, cuprins între 1 și 1,4.

Astfel, la raportul 1,225 = R_{Mg} : R_{Cu}, se formează în faza $MgCu_2$, o rețea de Mg de tipul diamantului, cub centrat pe fețe, în care 1/2 din golurile tetraedrice sînt ocupate de Mg, iar cealaltă 1/2 de goluri tetraedrice este ocupată de atomii de

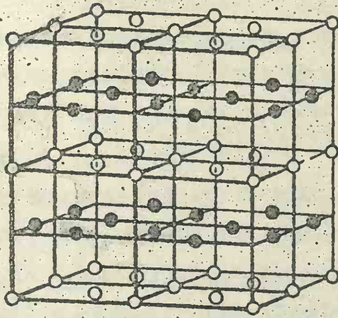


Fig. 369 a.

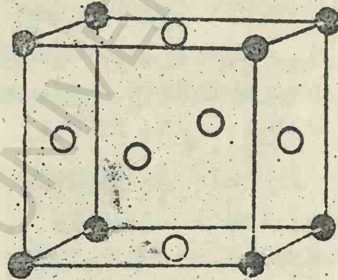


Fig. 369 b.

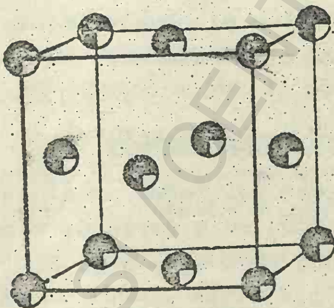


Fig. 369 c.

Cu, care formează, la rîndul lor, tot un tetraedru.

Caracteristic pentru aceste faze intermediare este faptul că structura lor depinde de raportul dintre suma electronilor de valență și numărul atomilor celulei primitive, De aici și denumirea lor de combinații electronice.

Se cunosc trei tipuri de structuri corespunzătoare a trei faze cu rapoarte diferite, notate cu literele β, γ, și ε: x

-faza γ corespunzătoare raportului electroni :atomi= = 3 : 2 ., care prezintă o structură cubică centrată intern, ce cuprinde aliaje ca AgCd, Cu_5Sn, CuZn etc.;

-faza ε , corespunzătoare raportului 21:13, care reprezintă o structură cubică complicată, cu 52 atomi în celulă cu aliaje ca: $Cu_{31}Sn_8$, Cu_5Zn_8, Ag_5Cd_8 etc.

-faza ε ,corespunzătoare raportului electroni: atomi= 7:4, cu o structură hexagonală compactă care are de ex.aliajele $CuZn_3$, Cu_3Sn, $AgCd_3$.

1.4. Structuri intermetalice heterodesmice

Intre "metalele adevărate" și elementele cu caracter metaloidic din grupele 4-7, se formează combinații intermetalice care prezintă două feluri de structuri heterodesmice.

-structuri cu legături metalice și ionice, ca în cazul Mg_2Ge, Mg_2Pb, MgS, MgTe și

-structuri cu legături metalice și covalente, cum sînt majoritatea sulfurilor, seleniurilor etc. metalice (PbS, FeS_2 etc.).

1.5. Structuri metalice interstițiale

Structuri metalice heterogene pot forma metalele de tranziție care au o structură compactă, cu o serie de elemente nemetalice de dimensiuni mici, cum sînt C, B, N și H.

In structura cubică compactă aceste elemente ocupă, între atomii metalici, golurile tetraedrice și octoedrice, fiind tangente la sferele atomilor metalici din rețea. Ex. TiC, ZrC, ZrN, TiN etc., apoi W_2N, Mo_2N etc., care apar în coordonare octaedrică și compuși cu hidrogenul, hidruri, care apar în coordonare tetraedrică. Ex. ZrH, TiH.

In structurile hexagonale compacte apar atît compuşi de coordonare octaedrică (W_2C, Mo_2C, Fe_2N), cît şi compuşi de coordonare tetraedrică (Zr_2H, Ti_2H etc.).

Deosebit de importante sînt structurile interstiţiale ale carbonului în fer, cu formarea unor soluţii solide cu diferite proporţii de carbon, costituind oţelurile - carbon, foarte importante din punct de vedere tehnic şi pentru faptul că unele dintre ele prezintă durităţi foarte mari (uneori depăşind duritatea diamantului).

2. RETELE COVALENTE

Structurile covalente sînt, în general, puţin răspîndite. Mai rare sînt însă structurile homodesmice, cu legături exclusiv atomice, care au şi structuri foarte simple.

Legăturile heterodesmice, cu legături predominante homeopolare dar cu rezonanţă ionică şi mai ales metalică sînt frecvent întîlnite.

a. Tipul diamantului. Carbonul cristalizat în sistemul cubic are o reţea cubică centrată pe feţe în care 1/2 din golurile tetraedrice sînt de asemenea ocupate de atomi de carbon care formează un tetraedru.

Structura apare ca formată din două reţele cub centrat pe feţe întrepătrunse după 1/4 din diagonala spaţială a cubului elementar.

Fiecare atom de carbon este înconjurat tetraedric de alţi patru atomi de carbon (fig.370).

Structura homodesmică de coordonare tetraedrică a diamantului este caracterizată prin legături tipic covalente puternice, care-i dau duritatea maximă.

Perpendicular pe direcţia axei L^3 apar strate hexagonale de atomi, aşezaţi după un plan de simetrie (111), cu laturile hexagonului în zig-zag, făcînd între ele un unghi de $109^\circ 28'$ (fig.371).

Aceasta explică şi forma obişnuit octaedrică a cristalelor şi clivajul după feţele (111).

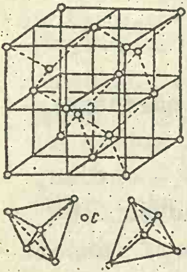
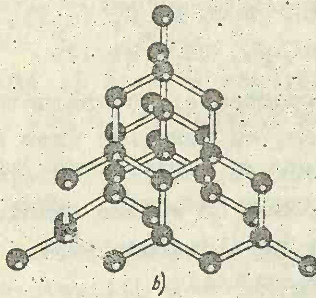


Fig. 370



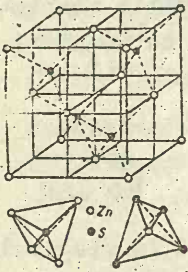


Fig. 372 a

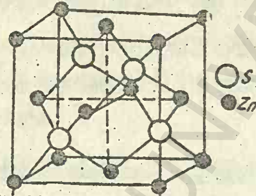
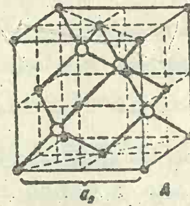
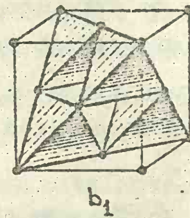


Fig. 372 b.





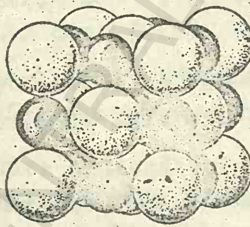


Fig. 373

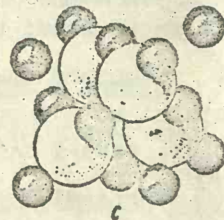


Fig. 372 b_1

Fig. 371 a

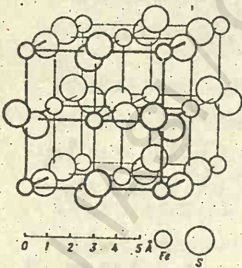


Fig. 374 a

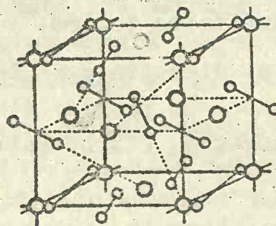


Fig. 374 b.

b. Structura blendei. (ZnS) este geometric identică cu structura diamantului, dar aici atomii de zinc sînt înconjurați tetraedric de atomii de sulf și invers, așa încît într-un cub centrat pe fețe de S, jumătatea din octanții cubului sînt ocupați de atomi de Zn, care constituie tetraedrul din interior.

Axa L^3 este aici polară, atomii de Zn fiind situați față de atomii de sulf într-un singur sens al direcției L^3 (fig. 372).

Structura este caracterizată printr-o legătură intermediară între legătura covalentă și cea ionică.

Caracterul mai pronunțat covalent al legăturilor se datorește polarizării foarte puternice pe care o sufer ionii de sulf.

Asemenea structuri , cu configurația geometrică a diamantului, se numesc structuri adamantine și se întîlnesc la elementele din grupa a IV-a (cu 4 electroni de valență) și la combinațiile de tipul AX ale elementelor situate simetric de-o parte și de alta a grupei a IV-a, la care semisuma valențelor este egală cu patru. Ex. CdS (2-6), AℓN (3-5) etc.

c. Structura galenei (PbS) se aseamănă geometric cu cea a NaCl; atomii de S au o coordonare octaedrică față de cei de Pb și invers.

Structura apare ca formată din două rețele cub centrat pe fețe, una de S și alta de Pb, întrepătrunse după a/2 pe toate cele trei direcții (fig.373).

Pe lîngă legătura covalentă mai apare aici și legătura de rezonanță metalică, care dă cristalului caracterul de semiconductor.

d. Rețeaua piritei(FeS_2) este asemănătoare cu cea a galenei, dar în locul atomilor de S apar molecule S_2, care alternează cu atomii de Fe. Cei doi atomi din molecula de sulf sînt orientați paralel cu direcția (111) (fig.374).

In afară de legătura covalentă a atomilor din molecula de sulf, se manifestă, ca și în cazul galenei, caracterul

metalic al legăturilor care-i dă luciu metalic şi conductibilitate electrică.

e.Structura marcasitei (FeS_2) reprezintă o reţea rombică prismatică de tipul F al lui Bravais, în care atomii de Fe ocupă colţurile şi centrul paralelipipedului, iar cei doi atomi din molecula de sulf sînt aşezaţi ca şi la pirită, pe mijlocul feţelor şi al muchiilor de prismă.

Legăturile au şi aici un caracter covalent cu rezonanţă metalică.

f.Tipul molibdenitului(MoS_2) prezintă o structură hexagonală stratificată, în care atomii de Mo formează o reţea plană cuprinsă între două asemenea plane de atomi de S.

Fiecare atom de Mo este înconjurat de 6 atomi de S, care ocupă colţurile unei prisme trigonale componente a paralelipipedului.

Legăturile dintre atomii unui strat sînt legături covalente, pe cînd între strate legăturile au caracter metalic, mai slab, ceea ce explică clivajul uşor al cristalelor după plane (0001) (fig.375).

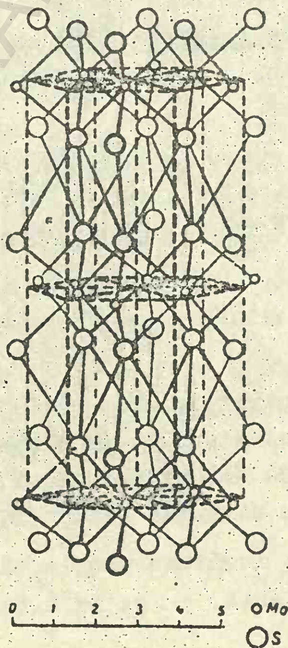


Fig.375

g.Structura stibinei (Sb_2S_3) constă dintr-o rețea alcătuită din lanțuri duble sau benzi de atomi de S şi Sb,paralele cu direcția C (fig.376).

Atomii de Sb şi S din catenă sînt legați covalent, pe cînd între catene se manifestă legături de rezonanță metalică.

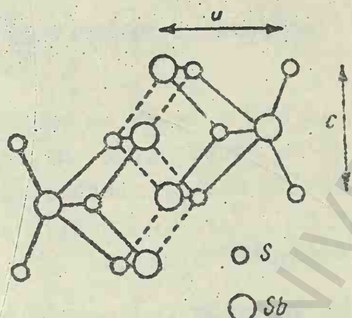


Fig.376

3. REȚELE IONICE

Structurile de coordonare ionică sînt foarte răspîndite în lumea combinațiilor anorganice şi se prezintă în tipurile foarte variate.

In cele ce urmează ele vor fi grupate după tăria legăturilor ionice: izodesmice, anizodesmice şi mezodesmice.

In cadrul fiecărei grupe, structurile vor fi prezentate în ordinea complicației chimice şi după aranjarea geometrică.

3.1 Structuri izodesmice

Compuşi de tipul AX.

a. Tipul clorurii de sodiu reprezintă o reţea ionică în care polarizarea slabă permite ca aranjarea geometrică să se facă în conformitate cu raportul $R_K : R_A = (0,54)$, în coordonarea octaedrică.

Reţeaua apare ca şi cum ar fi formată din două reţele cub centrat pe feţe, una de Na şi cealaltă de Cl, întrepătrunse după a/2 pe cele trei direcţii (fig.377).

Fiecare ion de Na este înconjurat octaedric de 6 ioni de Cl şi invers.

Am întîlnit şi la PbS o reţea asemănătoare dar acolo, coordonarea octaedrică nu mai corespunde cu cea indicată de raportul $R_K : R_A$ (0,758), din cauza polarizaţiei foarte puternice, care duce la stabilirea unei legături foarte pronunţat covalente şi chiar cu rezonanţă metalică.

b. Tipul clorurii de cesiu reprezintă o reţea cubică de Cl centrată intern cu ioni de Cs şi invers, ca şi cum s-ar interpătrunde după 1/2 din diagonala cubului două reţele cubice simple, una de Cl şi una de Cs (fig.378).

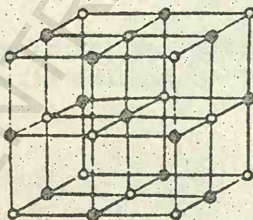


Fig. 377

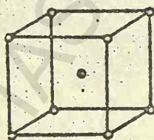


Fig. 378 a

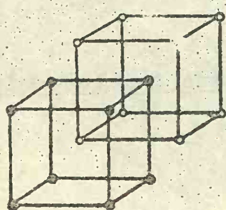


Fig. 378 b

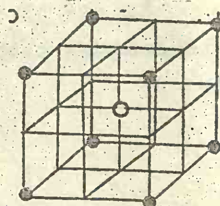


Fig. 378 c.

Compuşi de tipul AX_2

Aceşti compuşi formează reţele ionice în care coordonarea are raportul 8 : 4,6 : 3 şi 4 : 2 deci egal cu $\frac{1}{2}$, pe cînd reţelele limită, cu raportul chiar 1 : 2 nu mai sînt ionice, (CO_2 are structură moleculară).

c. Tipul fluorinei (CaF_2) reprezintă o reţea cubică centrată pe feţe a ionilor de calciu, în interiorul căreia se găseşte o reţea cubică simplă de ioni de fluor, situaţi în mijlocul octanţilor.

Coordonarea este 8 : 4; fiecare ion de calciu este înconjurat cubic de 8 ioni de fluor şi fiecare ion de fluor este încònjurat tetraedric de 4 ioni de calciu (fig.379,38o).

d. Tipul antifluorină al Li_2O.

La oxizii şi sulfurile unor metale alcaline cum sînt Li_2O, Li_2S şi la alţi compuşi de acelaşi tip ca Mg_2Si, Mg_2Sn, Mg_2Pb, Cu_2S, cationii şi anionii sînt aşezaţi invers decît la fluorină. Anionii formează o reţea cubică centrată pe feţe, iar cationii formează cuburi simple în interiorul acestora.

e. Tipul rutilului (TiO_2)

In această structură, titanul formează o reţea tetragonală centrată intern, iar ionii de oxigen sînt dispuşi cîte doi pe cîte una din diagonalele paralele ale feţelor de bază şi pe diagonala perpendiculară pe această direcţie, care trece prin centrul celulei, formînd astfel un octaedru înclinat, aşezat în jurul ionului de Ti din interiorul prismei tetragonale (fig.381).

Coordonarea este 6:3. Ionii de oxigen sînt învecinaţi cu 3 ioni de titan, care formează un triunghi aproape echilateral.

f. Tipul cristobalitului (SiO_2). Aici Si formează o reţea de tipul diamantului în care fiecare din ionii interior este înconjurat tetraedric de cîte 4 ioni de oxigen (fig.382).

Un ion de oxigen este vecin cu doi ioni de siliciu, cu care este legat. Coordonarea este deci 4:2.

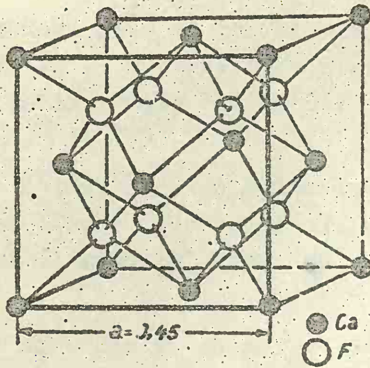


Fig. 379 a.

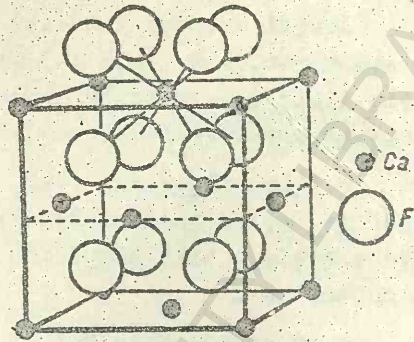
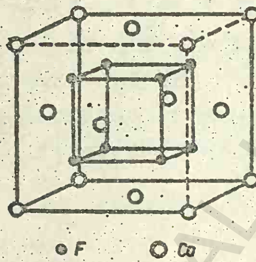


Fig. 379 b.



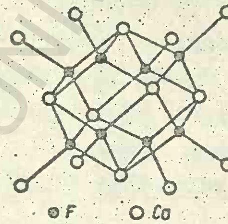


Fig. 380

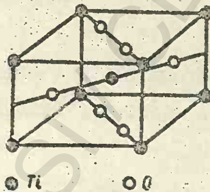


Fig. 381

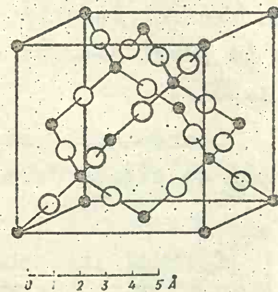


Fig. 382

Structuri ionice stratificate

Atunci cînd se înlocuiesc ionii de fluor şi de oxigen cu un ioni mai mari şi mai puternic polarizabili se formează structuri stratificate.

Cu cît sarcina cationului este mai mare şi cu cît raza anionului este mai mare, cu atît polarizaţia este mai puternică şi stratificarea este mai pronunţată.

Această gradaţie se poate foarte bine observa la halogenurile de cadmiu, dintre care prima, CdF_2 (R_A = 1,33 Å) are o structură de tipul fluorinei (polarizaţia fluorului este nulă), pe cînd celelalte, cu ioni polarizabili, au structuri stratificate,constituite din pachete anion-Cd-anion.

g.<u>Tipul cloruri de cadmiu</u> ($CdCl_2$ cu R_A = 1,81 Å), constă dintr-o reţea constituită din pachete Cl-Cd-Cl aşezate astfel încît cationii se repetă, pe aceeaşi verticală, din 3 în 3 straturi (fig.383).

h.<u>Tipul iodurii de cadmiu</u> (CdI_2 în care R_A = 2,21 Å). Constă dintr-o reţea stratificată în care cationii se repetă, pe aceeaşi verticală, din 2 în 2 straturi (fig.384).

i.<u>Tipul iodurii de plumb</u> (PbI_2) în care Pb are putere de polarizare mai mare decît Cd, prezintă o reţea stratificată formată dintr-un singur pachet care se suprapune peste următorul (fig.385).

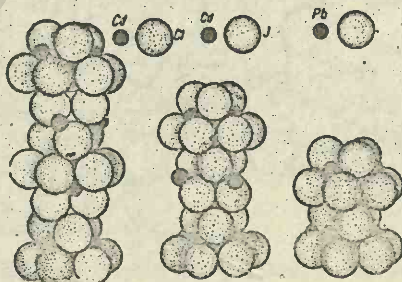


Fig.383 Fig.384 Fig.385

<u>Compuşi de tipul</u> A_2X_3

j. <u>Tipul corindonului</u> (Al_2O_3). In structura corindonului oxigenul formează o reţea hexagonală compactă iar ionii de Al, ocupînd 2/3 din golurile structurii, formează hexagoane, fiind înconjurat octaedric de cîte 6 ioni de oxigen (fig.386).

<u>Compuşi de tipul</u> ABX_3

k. <u>Tipul perowskitului</u> ($CaTiO_3$). Structura perowskitului constă dintr-o reţea în formă de cub simplu, avînd în colţuri ionii Ti^{4+}, în mijloc ionul Ca^{2+} şi pe mijlocul laturilor, 12 ioni O^{2-} (fig.387).

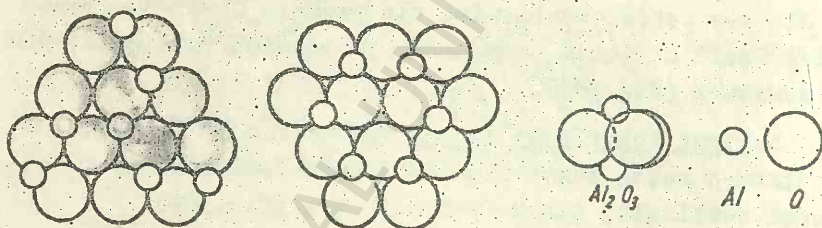


Fig. 386.

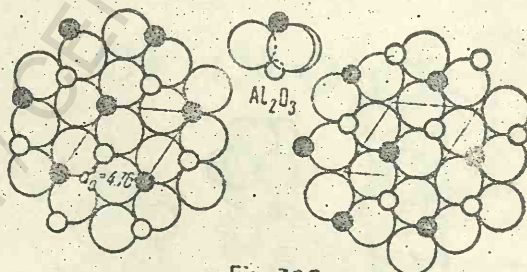
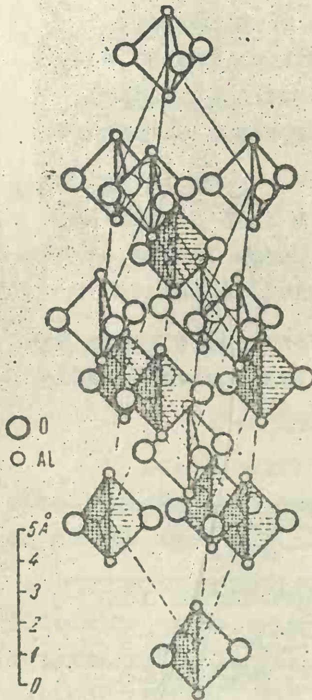


Fig. 386 α



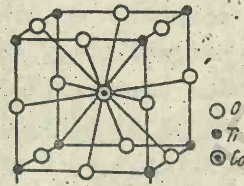


Fig. 387 a

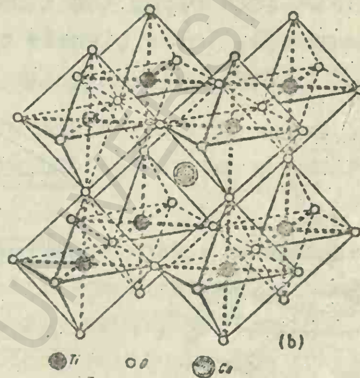


Fig. 386 b.

Fig. 387 b.

3.2. Structuri anizodesmice, cu radicali biatomici

Aceste structuri sînt caracterizate prin prezența unor anioni complecși, care împreună cu diverși cationi, formează combinații heteropolare.

Compuși ABX

a. Tipul cianurii de potasiu (KCN) prezintă o structură asemănătoare cu cea a NaCl, în care radicalul C≡N - ocupă locul clorului, iar cationul, K ocupă locul Na.

Compuși ABX_3

b. Tipul calcitei ($CaCo_3$ trigonal). Această structură apare la compușii în care $R_A < 1,1$ Å.

Are forma unui romboedru centrat pe fețe cu ioni de calciu, întrepătruns ca la NaCl, de un romboedru centrat pe

fețe , format din radicali $(CO_3)^{2-}$.

In anionul complex, cei trei ioni de oxigen sînt dispuși într-un plan perpendicular pe L^3, așa fel încît un ion O^{2-} este situat într-un plan paralel cu fața de romboedru (fig.388).

c.Tipul aragonitei ($CaCO_3$ rombic).Această structură apare la carbonații care au $R_A > 1,1$ Å.

După cum am mai văzut, Ca^{2+} are R ≟ 1,06 Å care la temperaturi mai ridicate de formare crește peste limita de 1,1 Å. Așa se explică dimorfismul carbonatului de calciu.

In această rețea ionii de calciu formează o rețea hexagonală compactă, între planele căreia se intercalează radicalii $(CO_3)^{2-}$ (fig.389).

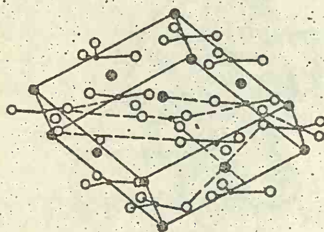


Fig.388

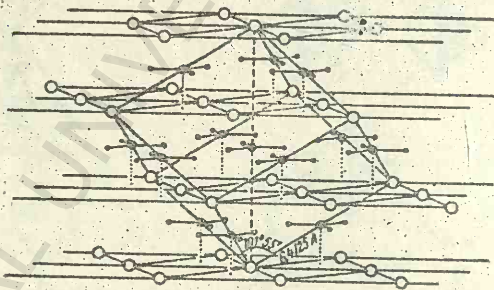


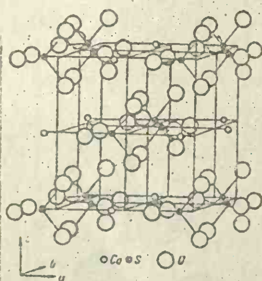
Fig.389

Compuși ABX_4

d.Tipul anhidritului ($CaSO_4$) prezintă o structură analogă cu a NaCl, dar cu un paralelipiped Bravais F prismatic pseudotetragonal, cu tetradrii radicalului $(SO_4)^{2-}$ pe colțuri și pe mijlocul fețelor în locul ionilor de Cl^- și ionii de Ca^{2+} în centru și pe mijlocul muchiilor, în locul ionilor de Na (fig.39o)

Compuși ABX_6

e.Tipul hieratitului $K_2(SiF_6)$ prezintă o structură de tipul antifluorină în care octaedrii anionului complex $(SiF_6)^{2-}$ formează un cub centrat pe fețe, iar cationii, K, formează un cub simplu în interiorul acestuia (fig.391). Asemenea rețea are și $K_2(PtCl_6)$(fig.391).


Fig.390

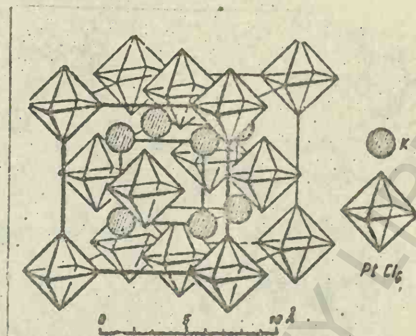


Fig.391

3.3.Structuri mezodesmice

Aceste structuri se formează numai în cazul ionilor complecşi în care cationul este înconjurat de un număr de ioni de oxigen egal cu valenţa sa.

O caracteristică foarte importantă a combinaţiilor mezodesmice este aceea că radicalii complecşi se pot lega, prin intermediul valenţei libere a oxigenului, nu numai cu diverşi cationi străini, dar şi cu cationii centrali din grupări de acelaşi fel, formînd structuri finite (ciclice) sau infinite (în formă de lanţuri, benzi, plane tridimensionale).

Asemenea structură au boraţii cu $(BO_3)^{3-}$ şi marea clasă a silicaţilor, cu $(SiO_4)^{4-}$.

a.Structura boraţilor

a.1.Ortoboraţii formează grupe planare izolate BO_3 legate între ele prin cationi străini. Reţeaua lor este de tipul calcitei, romboedru centrat pe feţe.

Ex.nordeskoldjin, $CaSn(BO_3)_2$.

a.2.Metaboraţii formează două feluri de structuri:

-o structură cu grupuri legate inelar. Ex.CaB_2O_4;

-o structură cu grupe planare, în care radicalii BO_3 se repetă la infinit, legîndu-se între ei sub formă de lanţuri (fig.392).

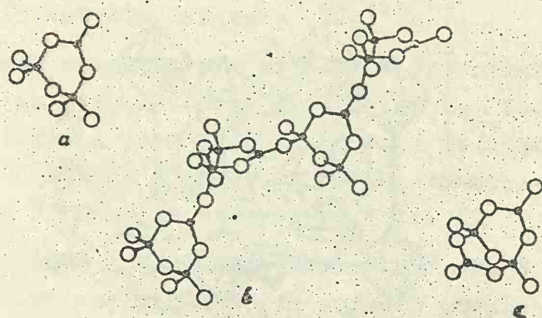


Fig. 392.

b. S T R U C T U R A   S I L I C A Ţ I L O R

Silicaţii se pot prezenta în toate formele de structură mezodesmică pe care le-am enumerat mai sus şi în prezent clasificarea lor se şi face după acest criteriu.

(1) S i l i c a ţ i i   i n s u l a r i   s a u   n e s o s i l i c a ţ i i

Aceştia prezintă tetraedri izolaţi de (SiO_4), legaţi de cationi prin intermediul valenţelor libere ale oxigenului.

Ex. olivina, $(Mg,Fe)_2\ SiO_4$ (fig. 393) Raportul O:Si=4:1.

(2) S i l i c a ţ i   c u   g r u p e   i z o l a t e   d e   t e t r a e d r i (SiO_4) s a u   s o r o s i l i c a ţ i.

Aceşti silicaţi se pot prezenta în două moduri:

-cu grupe de doi tetraedri SiO_4 legaţi liniar ca în cazul thortweititului, $Sc_2(Si_2O_7)$ (fig. 394) şi

-cu grupe de 3, 4 sau 6 tetraedri SiO_4 legaţi inelar prin intermediul a cîte doi ioni de oxigen (ciclosilicaţi). Raportul O:Si = 3:1 şi anume:

-cicluri de 3 radicali complecşi (fig. 395) Ex, benitoitul, $Ba\ Ti\ Si_3O_9$.

-Cicluri de 4 radicali $[Si_4O_{10}]^{4-}$ (fig. 396 a), cum este apofilitul, $K\ Ca_4\ [Si_4O_{10}]^{4-}{}_2\ F.\ 8\ H_2O$ (fig. 396 b).

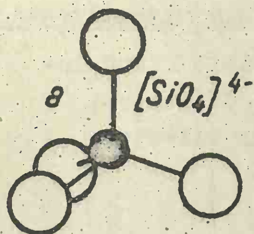


Fig. 393

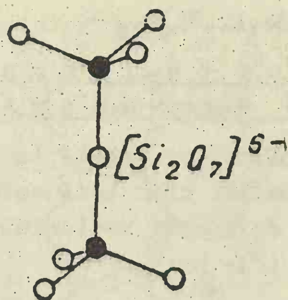


Fig. 394

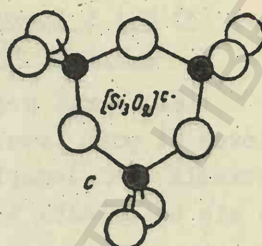


Fig. 395

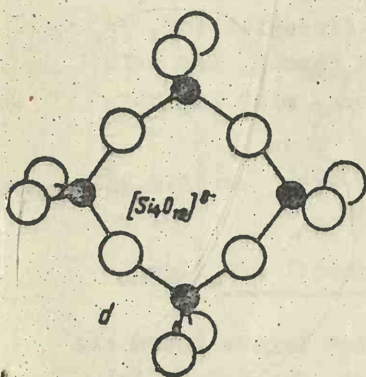


Fig. 396 a

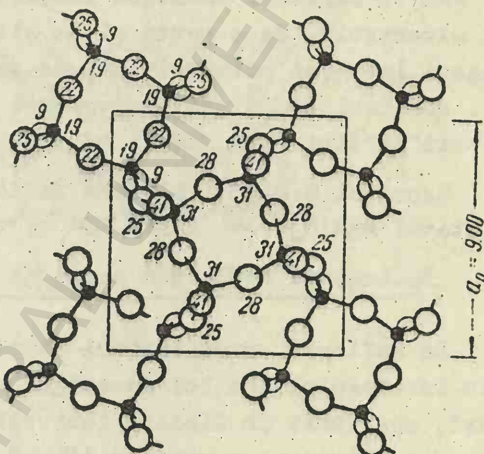


Fig. 396 b

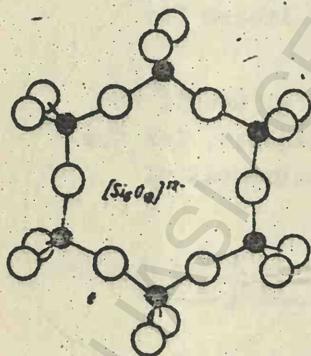


Fig. 397

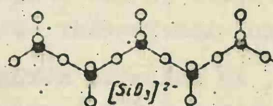


Fig. 398

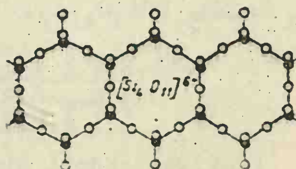
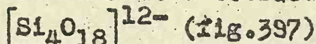


Fig. 399 a



-cicluri de 6 tetraedri de ioni complecşi $[Si_4O_{18}]^{12-}$ (fig.397)
Ex.berilul, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$

(3) S i l i c a ţ i   c u   l a n ţ u r i   i n f i n i t e   d e   t e t r a e d r i SiO_4 (inosilicaţi)

Aici, ionii complecşi se repetă la infinit fiind legaţi între ei prin intermediul unor ioni comuni de oxigen, iar cationii sînt legaţi de aceşti radicali prin valenţele libere ale celorlalţi ioni de oxigen.

Se prezintă două structuri:

3_1.Lanţuri simple de tetraedri SiO_4 (piroxeni).

Aceşti silicaţi formează lanţuri în care tetraedri, situaţi alternativ, de-o parte şi de alta a direcţiei lor, sînt legaţi între ei prin doi ioni de oxigen comuni, iar prin ceilalţi doi ioni de oxigen, cu valenţe libere, sînt legaţi de cationii străini (fig.398).

Raportul O:Si=3:1 şi deci radicalul este $\infty(SiO_3)^{2-}$. Ex.enstatitul $MgSiO_3$.

3_2.Lanţuri duble sau benzi de tetraedri SiO_4 (amfiboli).

La amfiboli, două lanţuri simple sînt legate între ele tot prin intermediul ionilor de oxigen comuni, din doi în doi tetraedri, aşa încît în fiecare lanţ simplu tetraedrii au alternativ, un oxigen cu o valenţă liberă (la locul de legătură între lanţuri şi doi oxigeni cu cîte o valenţă liberă (la tetraedrul intermediar (fig.399).

In unitatea structurală dintr-un inel al benzii rămîn 2.1+2.2=2+4=6 valenţe libere. Raportul O:Si=11:4, iar formula benzii de tetraedri este $\infty(Si_4O_{11})^{6-}$. Ex.tremolitul $(OH,F)_2\ Ca_2Mg_5\ (Si_4O_{11})_2$.

(4).S i l i c a ţ i   c u   p l a n e   i n f i n i t e   d e   t e t r a e d r i SiO_4 s a u   f i l o s i l i c a ţ i.

Aici,tetraedrii SiO_4 cu bazele în acelaşi plan sînt uniţi între ei,prin trei ioni comuni de oxigen,pe două direcţii perpendiculare,formînd, ca şi în cazul amfibolilor,inele hexagonale,dar în acest caz, inelele au toate laturile comune (fig.400 a).

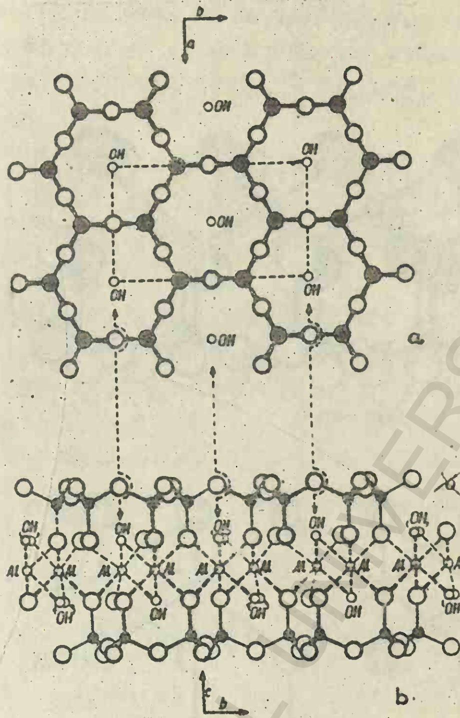


Fig. 400 (Muscovit)

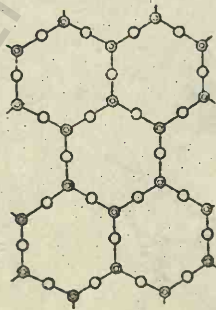


Fig. 400 a

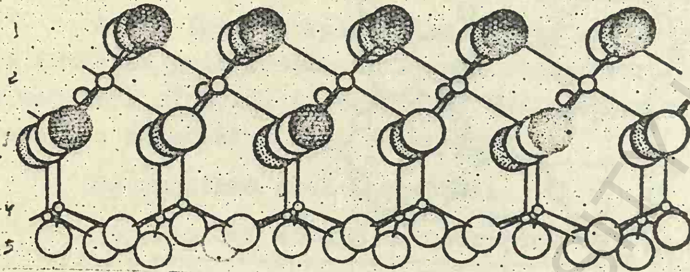


Fig. 400 b

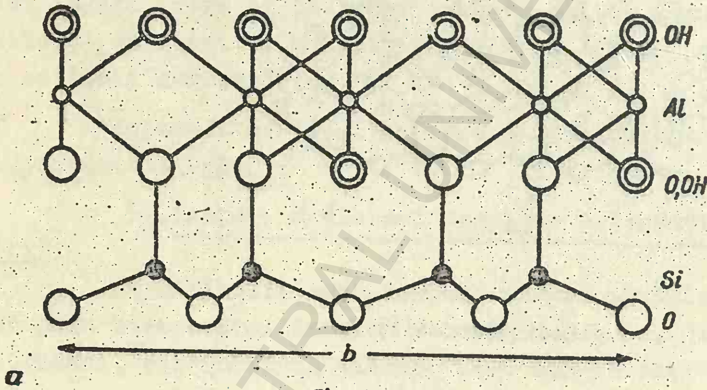
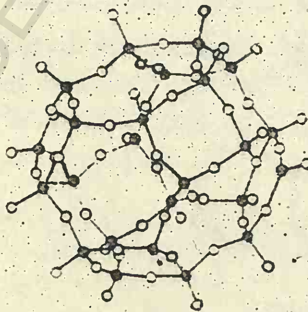


Fig. 400 c


Fig. 401

Raportul O:Si=5:2. Unitatea structurală ce revine dintr-un astfel de inel este deci Si_2O_5, în care numai doi ioni de oxigen mai au cîte o valenţa liberă, deci $\infty(Si_2O_5)^{2-}$.

Ex.Caolinitul, $(Si_2O_5)\ Al_2(OH)_4$ sau $[Si_4O_{10}]\ Al_4(OH)8$ (fig.400 b).

(5) Silicaţi cu reţele tridimensionale infinite de tetraedri SiO_4 sau tectosilicaţi.

In aceşti silicaţi tetraedrii SiO_4 sînt legaţi între ei pe toate cele trei direcţii în spaţiu prin intermediul ionilor de oxigen comuni, ca de exemplu la cuarţ (SiO_2). Fiecare ion de oxigen este comun la doi ioni de siliciu şi fiecare ion de siliciu este legat cu alţi patru ioni de siliciu prin intermediul celor patru ioni de oxigen care formează tetraedrul (fig.401).

Raportul O:Si=2:1 şi formula ∞SiO_2. La unele categorii de silicaţi, cum sînt felspaţii, o parte din ionii Si^{4+} sînt înlocuiţi în tetraedri cu ioni Al^{3+}, formînd inele de cîte patru tetraedri SiO_4 şi AlO_4.

In tetraedrii AlO_4 se eliberează sarcini negative care se satisfac prin cationi de metale alcaline ş.a. Ex.ortoza $K(Si_3AlO_8)$.

4. RETELE MOLECULARE

Structurile moleculare sînt în general heterodesmice. Unităţile structurale formate din molecule au în interiorul lor legături covalente, iar între molecule acţionează forţe de altă natură, în general forţe Van der Waals, dar în multe cazuri, acestea sînt legături de rezonanţă, intermediare.

4.1. Substanţe anorganice

a. Structura sulfului rombic.

Structura sulfului rombic constă din molecule formate din opt atomi de sulf legaţi covalent în forma unui inel.

Centrele atomilor formează un contur ditetragonal în zig-zag (fig.402 a) ale cărui laturi fac un unghi de 105° (fig.402 b).

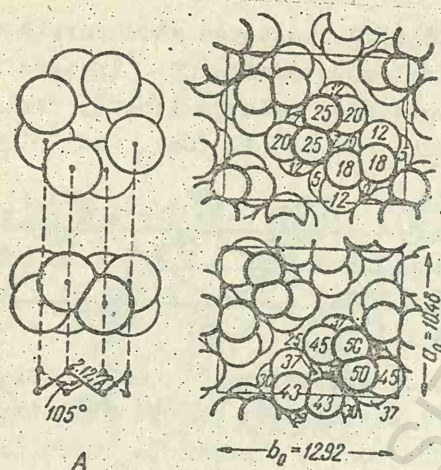


Fig.402.

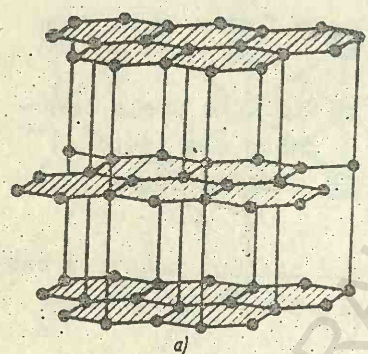


Fig.403. a

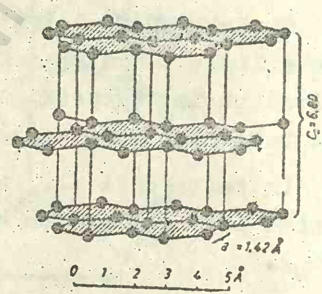


Fig.403 b

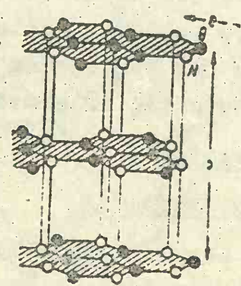


Fig.404.

Paralelipipedul elementar este format din 16 molecule, deci, în total, din 128 atomi.

b.Structura grafitului

Grafitul are o rețea formată din plane reticulare paralele de atomi de carbon cu ochiuri hexagonale, în care atomii sînt legați covalent între ei formînd o moleculă infinită.

Trei din colțurile fiecărui hexagon dintr-un plan mijlociu al celulei elementare se găsesc în centrele hexagoanelor de deasupra și de dedesupt, încît rețeaua plană mijlocie este deplasată cu R față de cele două plane vecine (fig.403).

Fiecare atom este legat cu trei atomi de carbon vecini prin legături puternice, covalente, iar între straturile moleculare, acționează forțe de legătură slabe, Van der Waals.

Conductibilitatea sa termică și electrică împreună cu alte proprietăți pune în evidență și prezența unor legături de rezonanță metalică.

Distanța dintre atomii planului reticular este de 1,42 Å, pe cînd distanța dintre plane este de 3,41 Å.

Această structură explică clivajul bazal perfect al grafitului.

c.Structura azoturii de bor,BN

Azotura de bor are o structură analogă cu a grafitului. Aici însă straturile moleculare infinite au în colțurile hexagoanelor, dispuși alternativ, trei atomi de azot și trei atomi de bor (fig.404).

4.2.Structura compușilor organici

Ca și siliciul tetravelent cu oxigenul și carbonul, tot tetravalent, formează cu hidrogenul tetraedri CH_4 cu legături covalente.

Și aici se pot uni între ei asemenea tetraedri, dînd structuri asemănătoare cu ale silicaților.

Spre deosebire de atomii de siliciu care se pot lega între ei numai prin intermediul unui atom de oxigen comun, în

combinaţiile organice, atomii de carbon se pot lega direct între ei prin legături simple sau multiple.

In cazul combinaţiile mezodesmicce, pe care le-am văzut în prezentarea silicaţilor, era vorba de reţele ionice heterodesmice pe cînd la compuşii organici sînt caracteristice reţelelor moleculare.

La substanţele alifatice legăturile amintesc de structura diamantului, fiind dirijate în spaţiu tot tetraedric, după acelaşi unghi de 109°28', iar distanţele dintre atomii de carbon şi moleculelor sînt foarte apropiate de ale acestuia (parafina, 1,54 Å).

La substanţele aromatice structurile sînt analoge cu ale grafitului. Au cicluri hexagonale ale atomilor de carbon, chiar cu aceeaşi distanţă interatomică (1,42 Å) şi legături Van der Waals între strate.

S-a stabilit un paralelism complet între diferitele categorii de structuri ale silicaţilor şi cele ale compuşilor organici, astfel:

a. Compuşi cu molecule izolate, comparabili cu nesosilicaţii. Ex. hexametilentetramina.

b. Compuşi cu grupe izolate de tetraedri comparabili cu sorosilicaţii.

c. Compuşi cu lanţuri infinite de tetraedri, comparabili cu inosilicaţii.

d. Compuşi cu strate infinite de tetraedri, comparabili cu filosilicaţii. Ex. naftalenul.

e. Compuşi cu reţele tridimensionale infinite de tetraedri, comparabili cu tectosilicaţii. Ex. comforul.

C R I S T A L O G R A F I E

3. CRISTALOCHIMIE.

XV. P O L I M O R F I S M U L, I Z O M O R F I S M U L S I M O R F O T R O P I S M U L.

1. POLIMORFISMUL.

Pînă spre sfîrşitul sec. XVIII se considera că fiecare substanţă poate avea o singură formă cristalină.

Mai tîrziu s-a observat că există totuşi unele substanţe, cu o anumită compoziţie chimică, dar care sînt cristalizate în două forme diferite. Astfel, $CaCO_3$ apare sub forma unui mineral cristalizat în clasa planaxială a sistemului trigonal, ca romboedru, calcita şi sub forma unui alt mineral, cristalizat în clasa planaxială a sistemului rombic, sub forma unei prisme pseudohexagonale, aragonita (fig.405 a,b).

In 1821, Mitscherlich, care observase că fosfatul acid de potasiu hidratat, $[PO_4]\ NaH_2 \cdot H_2O$ şi alte substabţe, cristalizează în două forme diferite, a numit acest fenomen dimorfism.

Ulterior, observîndu-se că sînt substanţe care cristalizează în şi mai multe forme, fenomenul s-a numit, în general, polimorfism, iar diferitele forme de cristalizare ale aceleiaşi substanţe, s-au numit modificaţii polimorfe.

Aceste modificaţii au proprietăţi fizice şi chiar chimice diferite: Calcita are densitatea 2,71 şi duritatea 3, clivează perfect după faţa de romboedru (10I1), este uşor solubilă în HCl diluat, iar sub formă de pulbere, la fierbere cu azotat de cobalt, se colorează slab în albăstrui.

Aragonita are densitatea 2,94 şi duritatea 3,5-4, prezintă un clivaj slab după feţele de prismă (010) şi (110), Este mai greu solubilă în HCl diluat, iar pulberea de argonită, fiartă cu soluţie de azotat de cobalt, se colorează în violet.

S-a constatat apoi că sînt şi elemente care pot prezenta mai multe modificaţii. Polimorfismul elementelor s-a nu-

mit allotropie. De ex. sulful se prezintă în două forme allotrope: rombic și monoclinic.

Mai tîrziu s-a stabilit că diferitele modificații polimorfe au și structuri interne diferite, formele lor poliedrice fiind reflectarea exterioară a acestora.

Calcita prezintă o structură în formă de romboedru centrat pe fețe, asemănătoare cu NaCl, în care locul ionilor de clor este luat de radicalii $(CO_3)^{2-}$, iar locul ionilor de sodiu este ocupat de cationii de calciu.

Argonita prezintă o rețea pseudohexagonală în care plane de Ca alternează cu grupe planare de CO_3.

Transformări polimorfe.

Aranjamentul diferit al particulelor în rețelele modificațiilor polimorfe și, ca o consecință, forma exterioară poliedrică diferită, se datoresc condițiilor fizico-chimice diferite de cristalizare; în special condițiilor de temperatură și presiune.

Sulfura de zinc, ZnS, prezintă două modificații:una care se formează la temperaturi mai mici de 1020°, cristalizată în sistemul cubic, blenda, și alta, care se formează la temperaturi mai mari de 1020°, cristalizată în sistemul hexagonal, würtzitul.

S-a observat că prin variația temperaturii,aceste modificații, la 1020°, trec una în alta. Prin încălzirea, la 1020°, blenda trece în würtzit, iar prin răcire sub 1020° würtzitul trece din nou în blendă.

Asemenea transformări polimorfe, reversibile, se numesc enantiotrope.

Un exemplu interesant de enantiotropie, care poate fi observat la microscopul polarizant, este cel al azotului de amoniu,NH_4NO_3.

Incălzind pe o lamă de sticlă, la microscop, pulbere de azotat de amoniu pînă la topire și apoi observînd procesul de răcire a topiturii, se observă că topitura este întunecată între nicolii în cruce.(Substanța este izotropă).

La solidificare substanța rămîne mai întîi, tot întunecată, apoi se colorează brusc, și după aceea din timp în timp, se produc schimbări bruște în masa cristalină, care-și modifică aspectul și culorile încă de trei ori (rămînînd tot anizotropă).

Dacă acum se reîncălzește lent lama de sticlă, procesul se repetă în ordine inversă.

Schema transformărilor este următoarea:

rombic $\underleftarrow{32^\circ}$ rombic $\underleftarrow{85^\circ}$ trigonal $\underleftarrow{125^\circ}$ cubic $\underleftarrow{160^\circ}$ $\rightleftarrows$ Topitură
topitură.

Dacă se încălzește însă aragonita, rombică, la 470°, aceasta se transformă în calcită, trigonală, dar procesul este ireversibil, prin răcire, calcita nu se mai transformă în aragonită.

Asemenea transformări polimorfice, ireversibile, se numesc transformări monotrope.

Temperatura la care, în anumite condiții de presiune, se produce transformarea polimorfă se numește punct de transformare. In cazul ZnS, 1020°.

In cazul transformărilor enentiotrope, prin răcire lentă, se poate uneori ajunge la o stare asemănătoare cu subrăcirea topiturilor, în care se păstrează modificația de temperatură înaltă și deci cele două modificații pot coexista în același domeniu termodinamic.

Modificația de temperaturi joase este însă stabilă pe cînd cea de temperatură înaltă este nestabilă în aceste condițiuni și are tendința de a trece în modificația stabilă, uneori păstrînd însă forma exterioară a modificației labile.

Asemenea modificații, care păstrează forma exterioară a modificației labile se numesc paramorfoze.Ex.leucitul.

Diferitele modificații polimorfe pot aparține unor sisteme cristaline diferite, pot aparține unor clase diferite din același sistem sau pot face parte chiar din aceeași clasă. Ele se deosebesc însă totdeauna prin relația axială, De ex. TiO_2 se găsește în natură sub forma a trei minerale care repre-

zintă modificaţii polimorfe: rutilul, anatasul şi brookitul.

-Rutilul este cristalizat în clasa planaxială a sistemului tetragonal, prezintă cristale cu habitus prismatic care au relaţia axială a:c = 1:0,6442 şi cu densitatea 4,25;

-Anatasul este cristalizat în aceeaşi clasă dar în forme cu habitus bipiramidal, cu relaţia axială a:c=1,777 şi densitatea 3,9.

-Brookitul cristalizează în clasa planaxială a sistemului rombic, prezintă cristale cu habitus tabular, care au relaţia axială a:b:c=0,842:1:0,944 şi densitatea 4,15.

De multe ori în natură se întîlnesc la temperaturi obişnuite şi modificaţii de temperatură înaltă, aşa cum se întîmplă de ex. în cazul würtzitului.

Transformările reversibile se produc aici extrem de încet sau, practic, nu se produc de loc.

Asemenea modificaţii se spune că sînt metastabile.

Mecanismul transformărilor polimorfe este explicat prin schimbările mari care se produc în polarizarea reciprocă a atomilor sub acţiunea factorilor termodinamici.

Acestea duc la schimbarea numărului de coordoinaţie, a felului de coordonaţie, adică la schimbarea tipului de structură.

Pentru o anumită presiune, fiecare modificaţie are un domeniu de stabilitate cuprins între anumite limite de temperatură. Intre aceste limite, celelalte modificaţii sînt nestabile, avînd tendinţa de a trece în modificaţia stabilă din domeniul respectiv.

Un caz interesant de asemenea transformare polimorfă se observă la sulf.

Experimental, s-a constatat că sulful rombic încălzit repede, se topeşte la 114°.

Dacă însa sulful rombic este încălzit încet, la $95^{\circ}5$ el se transforma în sulf monoclinic cu punctul de topire $119^{\circ}5$.

După cum se ştie, orice corp solid, la o temperatură anumită este în echilibru cu tensiunea vaporilor săi. Pe măsu-

ră ce se schimbă temperatura se schimba şi tensiunea vaporilor.

In diagrama sulfului (fig.406)se vede că pe măsură ce creşte temperatura, pînă la 95°5, tensiunea de vapori creşte liniar.

La această temperatură însă se produce o ruptură şi apoi tensiunea de vapori creşte iar liniar dar cu altă viteză.

De aici rezultă că la temperatura de transformare s-a produs o schimbare a structurii, o nouă modificare căreia îi corespunde altă tensiune de vapori.

La răcire sulful monoclinic devine nestabil, modificaţia este labilă şi are tendinţa de a trece în modificaţia rombică stabilă în aceste condiţii.

Reversibilitatea sau ireversibilitatea transformărilor este în strînsă legătură cu importanţa deosebirilor structurale între cele două modificaţii.

Atunci cînd deosebirile de structură sînt mari, procesul este ireversibil, transformarea este monotropă; atunci cînd deosebirile de structură sînt mici, procesul este reversibil, transformarea este enantiotropa.

Cu cît aceste deosebiri sînt mai mici,cu atît mai repede forma labilă trece în starea stabilă. In cazul marilor deosebiri structurale, modificaţiile metastabile se transforma foarte încet în modificaţiile stabile corespunzătoare domeniului termodinamic de stabilitate totală sau sînt practic ireversibile.

Aşa se întîmplă de ex. în cazul carbonului cu cele doua modificaţii ale sale, diamantul şi grafitul, care au structuri şi proprietăţi foarte diferite.

Diamantul este cristalizat în clasa planaxială a sistemului cubic, are o reţea cubică compactă formată din două cuburi centrate pe feţe întrepătrunse după 1/4 din diagonala cubului.

Atomii au o coordonare tetraedrică şi sînt situaţi între ei, la distanţe de 1,54 Å. Are densitatea 3,5 şi duritatea 10. Este incolor şi transparent, bun conducător de căldură dar rău conducător de electricitate.

Grafitul este cristalizat în clasa planaxială a sistemului hexagonal şi are o reţea stratificată. Distanţa dintre atomii din acelaşi plan este de 1,42 Å iar distanţa dintre două plane alăturate este de 3,4 Å.

Are densitatea 2,1 şi duritatea 1. Este negru şi opac, bun conducător de căldură şi de electricitate. Clivează cu uşurinţă după feţele de bază (0001).

La 2000°, în lipsă de oxigen, diamantul se transformă în grafit. Transformarea este monotropă.

In condiţiile normale de temperatură ambele modificaţii sînt la fel de stabile.

Acelaşi lucru se întîmplă cu modificaţiile FeS_2 , marcasita, rombică şi pirita cubică cu punctul de transformare monotropă 500°.

Modificaţii α-β Sînt unele substanţe polimorfe care prezintă deosebiri structurale foarte mici între modificaţiile vecine. Aceste substanţe trec cu uşurinţă, direct, dintr-o modificaţie în cealaltă odată cu variaţia temperaturii de-o parte şi de alta a punctului de transformare, fără a trece prin faze temporare, labile şi fără a-şi schimba forma poliedrică.

Se obişnuieşte să se noteze aceste modificaţii cu literile greceşti α şi β.

Unii notează cu α modificaţiile de temperatură mai joasă şi cu β pe cele de temperatură mai înaltă, Mulţi cristalografi însă, notează cu α modificaţiile de temperatură ridicată şi cu β pe cele de temperatură mai joasă. Tot aşa vor fi notate aceste modificaţii polimorfe în cele ce urmează.

Un foarte reprezentativ exemplu de polimorfism obişnuit şi totodată de polimorfism α-β, reprezintă SiO_2.

Bioxidul de siliciu are trei modificaţii principale, monotrope între ele: cuarţul, tridimitul şi cristobalitul.

La rîndul său, fiecare modificaţie principală prezintă două modificaţii cu structuri foarte apropiate şi enantiotrope, din categoria α - β, deci în total SiO_2 are 6 modificaţii polimorfe: α şi β cuarţ, α şi β tridimit, α şi β cristobalit.

Cuarţul β ,trapezoedric trigonal, este modificaţia stabilă sub temperatura de 575°.
Prin încălzire, proprietăţile lui fizice şi caracterele morfologice se schimbă treptat pînă la 575°, cînd se transformă brusc în α cuarţ (fig.407 a), hexagonal trapezoedric, cu proprietăţi puţin diferite de primul şi cu o structură puţin modificată în ceea ce priveşte aranjarea helicoidală a tetraedrilor, care însă duce la ridicarea simetriei (fig.407 b).

Procesul este reversibil. La răcire α - cuarţul trece din nou în β -cuarţ la temperatura de 575°. Transformarea este enantiotropă.
Modificaţia α este stabilă între 575° şi 870°.
Peste această temperatură α - cuarţul se transformă în α - tridimit, care este dihexagonal piramidal.

De data aceasta procesul este ireversibil, transformarea este monotropă.

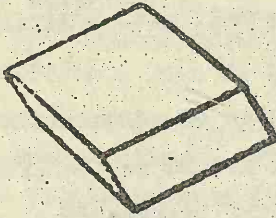
Prin răcire α - tridimitul trece, la 120°, în β tridimit rombic.

Procesul este reversibil,transformarea, enantiotropă.

Incălzind însă mai departe tridimitul la temperatura de 1470°,se transformă ireversibil în α - cristobolit, care este cristalizat în sistemul cubic.
Si în acest caz, prin răcire, α - cristobolitul trece, la 230°, în β - cristobolit, tetragonal. Procesul este reversibil ca şi în cazul tridimitului, transformarea este enantiotropă.

In diagrama sistemului (fig.408 a) sînt reprezentate toate aceste transformări.

Aşezarea tetraedrilor vecini din cele trei modificaţii


Fig. 405 a

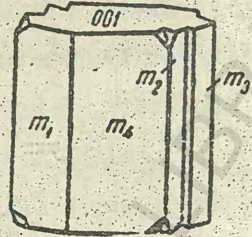


Fig. 405 b.

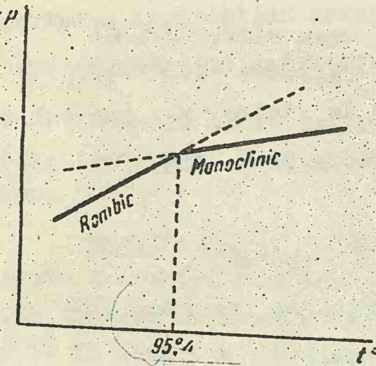
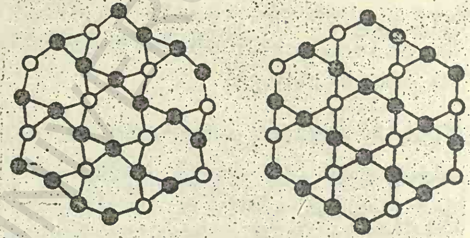


Fig. 406


Fig. 407 b

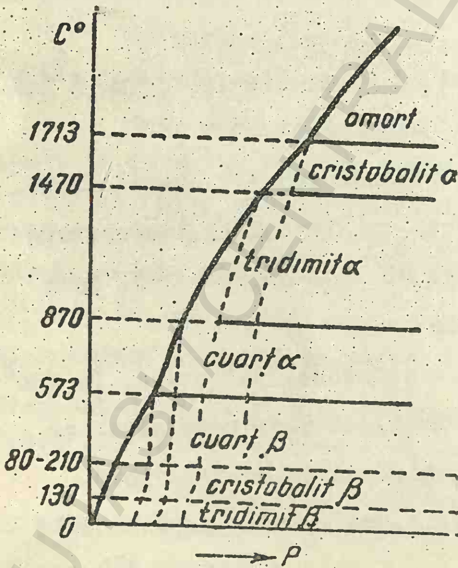


Fig. 408 a

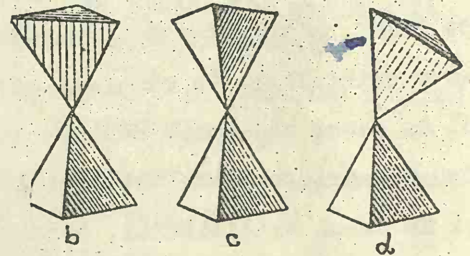


Fig. 408

de temperatură înaltă (α) face ca, în ansamblu şi simetria lor să difere.

Astfel, în cazul α cristobolitului cei 2 tetraedri cu vîrful comun, sînt aranjaţi după o direcţie ca şi cum s-ar repeta după un centru de simetrie (fig.408 b) şi prezintă simetria cubică.

Cu această aranjare pe direcţie, dar ritiţi unul faţă de altul, cei 2 tetraedri se repetă după un plan de simetrie ce trece printre ei în cazul α tridimitului care are simetria dihexagonal piramidalo (fig. 408 c).

In cazul α cuarţului, aceiaşi tetraedri sînt înclinaţi, făcînd între ei un unghi de 150°, iar simetria acestei modificaţii devine hexagonaltrapezoidrică (fig.408 d).

2. IZOMORFISMUL

9-4-75

2.1. Izomorfismul normal

Substanţele cu compoziţie chimică diferită care cristalizează în forme poliedrice asemănătoare şi au structură reticulară de acelaşi tâp sînt substanţe izomorfe.

Aşa sînt izomorfe mineralele din grupa carbonaţilor romboedrici, calicita $CaCO_3$, rodocrozitul $MnCO_3$ şi siderita $FeCO_3$, precum şi halogenurile cubice KBr şi KCl sau sărurile de potasiu ale acizilor fosforic şi arsenic KH_2PO_4 şi $KH_2AsO_4 \cdot 12H_2O$

Cristalele izomorfe se aseamănă prin simetrie, prin

habitus şi celelalte caractere morfologice avînd unghiuri identice în sistemul cubic, unghiuri şi relaţii axiale foarte apropiate în celelalte sisteme.

Si proprietăţile lor sînt foarte asemănătoare. Iată cîteva exemple:

Carbonaţi trigonali	Unghiul α	Unghiul între fetele($10\bar{1}\bar{1}$)	Raportul a : c	Clivajul.
Calcita $CaCO_3$	101°,55	74°,35	1:0,854	Romboedric
Rodocrozitul $MnCO_3$	102°,50	73°,9	1:0,818	"
Siderita $FeCO_3$	103°,40	73°	1:0,814	"

Carbonaţi rombici	Ungniul dintre (110):($1\bar{1}0$)		Raportul a:b:c
Aragonită $CaCO_3$	63°,48	~1,1	0,622:1:0,720
Ceruzit $PbCO_3$	62°,46	1,20	0,609:1:0,722
Witherit $BaCO_3$	62°,12	1,34	0,592:1:0,720
Stronsianit $SrCO_3$	62°,41	1,27	

Sulfaţi anhidri, rombici	Raportul a:b:c
Baritina $BaSO_4$	0,621:1:0,762
Celstina $SrSO_4$	0,609:1:0,779

S-a observat că unele din substanţele izomorfe pot forma cristale mixte omogene cu aceleaşi caractere morfologice ca şi cristalele pure ale substanţelor componente. (soluţii solide) Astfel din soluţia de $ZnSO_4$ şi $FeSO_4$ se formează cristale mixte izomorfe care sînt constituite din cele două substanţe în proporţia pe care au avut-o în soluţie.

Acestea se mai numesc amestecuri izomorfe sau soluţii solide, iar acest fel de izomorfism se mai numeşte izomorfism perfect sau izomorfism normal.

Dintre primele cristale mixte observate au fost cele ale alaunului de potasiu, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ şi de amoniu, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (Romé de L'Isle, 1772), cu compoziţie variabilă şi cu aceeaşi formă octaedrică pe care-o au şi cristalele celor două substanţe în stare pură.

Din studiul fosfaţilor şi arseniaţilor acizi de potasiu, precum şi pe baza altor observaţii, cum sînt cele de mai

sus, Mitscherlich care la 1819 a dat denumirea de izomorfism acestui fenomen, a tras concluzia că sînt izomorfe substanțele în care se constată înrudirea chimică a unor elemente sau radicali de aceeași valență,și care se pot înlocui reciproc în cristale, fără ca forma acestora să se schimbe esențial.

Intr-adevăr, substanțe cu asemenea analogii de compoziție sînt foarte frecvent întîlnite și ulterior, fenomenul s-a numit izomorfism izovalent.

Aceste este și cazul carbonaților citați, cu cationii bivalenți (Ca^{2+},Mn^{2+},Fe^{2+},Pb^{2+},Ba^{2+}) sau al sărurilor acidului fosforic arsenic, cu anionii trivalenți (PO_4^{3-} și AsO_4^{3-}).

Mai tîrziu însă s-a constatat, în numeroase cazuri și izomorfismul unor substanțe în care ionii au valențe diferite. Astfel, este izomorf Na_2CO_3 cu $CaCO_3$ romboedric (calcita) și este izomorf K_2CO_3 cu $CaCO_3$ rombic (aragonita), deși atît valențele cationilor cît și ale anionilor sînt diferite.

Tot așa sînt izomorfi feldspații, albit $Na(Si_3AlO_8)$ și anortit $Ca(Si_2Al_2O_8)$, în care, pe de-o parte ionii de Na și Ca, iar pe de altă parte ionii de Al și Si, au valențe diferite.

Acesta a fost numit izomorfism heterovalent.

Trebuie însă remarcat faptul că pentru menținerea echilibrului electrostatic al structurii, odată cu înlocuirea Si^{4+} prin Al^{3+} în anionul complex, se înlocuiește și cationul monovalent Na^{+} prin calciu bivalent, Ca^{2+}, încît suma valențelor dintr-o grupă (Si^{+4} Na^{+1}) este egală cu suma valențelor din cealaltă grupă ($Al^{3+}Ca^{2+}$) care o înlocuiește în formulă.

Mai trebuie remarcat faptul că după cum în substanțele izomorfe se pot înlocui reciproc elemente (Ca și Fe) sau radicali (AsO_4 și PO_4) ca în exemplele de mai sus, se pot înlocui și elemente cu radicali, cum am văzut în cazul alaunilor de potasiu (K) și de amoniu (NH_4).

Se cunosc însă și substanțe cu compoziție chimică asemănătoare care, totuși, nu-s izomorfe. Așa sînt de exemplu, magnetita (Fe_3O_4) care cristalizează în sistemul cubic și haussmanita (Mn_3O_4) care cristalizează în sistemul tetragonal.

Datele cristalochimice au arătat însă că forma exterioară a cristalelor nu depinde de compoziţia lor chimică, ci de structura lor internă, iar aranjarea particulelor în reţeaua cristalină este determinată în special de mărimea razelor lor ionice şi de polarizarea,care poate modifica aceste raze.

In această concepţie, Goldschmidt a definit izomorfismul, ca proprietatea pe care o au substanţele diferite, cu formula chimică asemănătoare, de a se prezenta în structuri cristaline asemănătoare.

Asemănarea de formulă chimică se referă la numărul de particule pozitive şi negative (anioni sau radicali), iar asemănarea de structură se referă la analogia geometrica a paralelipipezilor elementari şi aranjării similare a particulelor în aceşti paralelipipezi.

După cum se poate aprecia chiar din exemplele prezentate, înrudirea chimică nu-şi mai are locul în definiţia izomorfismului, aşa cum de alt fel a şi fost enunţată la început.

Razele ionice şi polarizarea particulelor componente ale substanţelor izomorfe trebuie să aibă valori apropiate. Acest lucru se constată la razele ionilor din toate substanţele izomorfe citate: cationii din carbonaţi (Ca^{2+} = 1,06 Å; Fe^{2+} = 0,82 Å; Mn^{2+} = 0,91 Å etc.), anionii din halogenurile cubice (Br^{-} = 1,95 Å; Cl^{-}= 1,81 Å şi anionii complecşi fosforici şi arsenici $(PO_4)^{3-}$= 3 Å şi $(AsO_4)^{3-}$ = 2,95 Å).

Din contra, NaCl şi KCl nu sînt izomorfe deoarece cationii lor au raze prea diferite (Na^{+} = 0,98 Å iar K^{+} = 1,33 Å. Tot aşa nu se pot substitui izomorf între ei Cu^{+} şi Na^{+}, deşi au raze foarte apropiate, în acest caz proprietăţile lor de polarizare fiind foarte diferite.

2.2. Izomorfismul heterovalent.

Tot pe baza concepţiilor cristalochimice se explică acum şi izomorfismul heterovalent:

Examinînd sistemul periodic al elementelor se constată că în aceeaşi coloană razele atomice cresc pe măsură ce creşte numărul de ordine al elementului.De ex. de la Li^{+}_{3} = 0,69 Å la

Ca^{+}_{55} = 1,65 Å şi la Mg^{2+}_{12} = 0,78 Å la Ba^{2+}_{56} = 1,36 Å etc.
Pe de altă parte, în aceeaşi perioadă, pe acelaşi rînd orizontal, odată cu creşterea numărului de ordine, raza scade. De ex. de la K^{+}_{19} = 1,33 Å la Cr^{6+}_{24} = 0,34 Å sau de la Rb^{+}_{37} = 1,49 Å la Mo^{6+}_{42} = 0,69 Å.

Plecînd de la această constatare, Fersman a dedus legea seriilor diagonale ale ionilor izomorfi.

Elementele situate pe diagonalele sistemului periodic, care merg de la stînga sus la dreapta jos, au raze apropiate şi se pot substitui izomorf în reţelele cristaline.

Aşa sînt de exemplu seriile izomorfe:

Li^{+}(0,69) - Mg^{2+}(0,78) - Sc^{3+}(0,81) - Zr^{4+}(0,82)

Na^{+}(0,98) - Ca^{2+}(1,06) - Y^{3+}(1,06)   (Rmq. raza ionică determinată pentru este de 0,99
cor. (0,99)

K^{+}(1,33) - Sr^{2+}(1,27)

Rmq: în natură, de aceea în minerale

Rb^{+}(1,48) - Ba^{2+}(1,36)   T.I | de Mg^{2+} se găseşte şi Sc^{3+} / de Na^{+} " şi Ca^{2+} / de Ca^{2+} " şi Y^{3+}

Al^{3+}(0,57) - Ti^{4+}(0,65) - Nb^{5+}(0,70)

Este deci clar că izomorfismul nu este legat, aşa cum se credea la început, de egalitatea valenţelor celor doi ioni care se înlocuiesc reciproc, ci numai de dimensiunile lor.

Si totuşi se observă că izomorfismul izovalent este mult mai larg răspîndit.

Pentru a explica acest lucru trebuie să ţinem seama de faptul că structura unei reţele care depinde în general de dimensiunile ionilor componenţi, depinde în mare măsură şi de capacitatea de polarizare a elementelor substituente ori, ionii de aceeaşi valenţă cu structură apropiată a învelişurilor de electroni şi cu sarcina electrică a nucleului de aceeaşi mărime au, în general şi capacitatea de polarizare de acelaşi ordin.

Inschimb, în izomorfismul neterovalent, unde este tendinţa generală ca ionii cu valenţă mai mare să-i substituie pe cei cu valenţa mai mică, se introduc în reţea ioni cu capacitate

mai mare de polarizare activă, care pot mai ușor să ducă la modificarea aranjamentului din rețea, la modificarea structurii și deci la împiedecarea menținerii structurii vechi și formei corespunzătoare.

2.3. Substituțiile izomorfe

a. Diadochia

Doi atomi sau ioni care apar într-un compus și pot să se înlocuiască unul pe altul în structura sa, fiecare ocupînd poziția celuilalt, se spune că sînt diadochici și se numesc diadochi.

Așa de ex., forsteritul (Mg_2SiO_4) și fayalitul (Fe_2SiO_4) sînt izomorfi, iar Mg^{2+} și Fe^{2+} sînt ioni diadochici sau simplu diadochi.

Diadochia ionilor respectivi se referă numai la o anumită structură. Doi ioni pot să fie diadochici într-o structură dar să nu fie diadochici în alta. De ex. Sr^{2+} și Ba^{2+} sînt (parțial) diadochici în celestină ($SrSO_4$) și baritină ($BaSO_4$), dar nu sînt diadochici în stronțianit ($SrCO_3$) și witherit ($BaCO_3$), unde nu se pot înlocui reciproc.

Diadochia poate fi completă, ca în cazul olivinei $(Mg,Fe)_2SiO_4$ sau parțială, ca în cazul dolomitei $(CaMg).(CO_3)_2$ ca a sulfaților de crom și bariu.

b. Factori de care depinde diadochia

Capacitatea de substituire reciprocă în rețeaua cristalină a atomilor diadochici depinde de mai mulți factori:

(1)-Cerințele spațiale ale atomilor sau ionilor celor două elemente. Se admite în general că un ion poate înlocui pe altul dacă diferența dintre mărimile lor nu depășește 15% din raza celui mai mic. Aceasta nu se aplică însă totdeauna, așa cum se întîmplă în cazul Ca^{2+} (1,06 Å) și Mg^{2+} (0,78 Å) cînd diferența este mai mult ca dublă-

(2)-Temperatura afectează de asemenea gradul de diadochie. De obicei, temperatura ridicată favorizează substi-

tuţii. Astfel, în sărurile alcaline din evaporite (provenite din evaporarea apei de mare, deci la temperaturi joase) Na şi K nu ocupă poziţii identice în structură şi nu se pot substitui unul pe altul. Chiar glaseritul s-a dovedit a fi o sare dublă $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ şi nu o sare cu cristale mixte. Cei doi cationi ocupă poziţii diferite în structură şi nu se pot substitui.

De regulă apoi, NaCl este lipsită de K şi KCl este lipsită de Na.

Cele două elemente nu sînt diadochice la temperaturi joase.

La temperaturi înalte însă, aceleaşi elemente sînt diadochice. Aşa se constată la mineralele alcaline ale rocilor magmatice (de temperatură ridicată). Asta rezultă şi din faptul că rareori feldspatul potasic $K[Si_3AlO_8]$ (ortoză) şi cel sodic $Na[Si_3AlO_8]$ (albit) se găsesc ca minerale pur potasice sau pur sodice. Cel mai adesea se găsesc ca amestecuri izomorfe.

Se consideră însă că K şi Na sînt complet izomofici numai la temperaturi înalte. Odată cu scăderea temperaturii se produc dezamestecuri care dau structura pertitică frecventă la mineralele alcaline ale rocilor magmatice, constînd din separaţii de albit în anortit (pertit) sau de anortit în albit (antipertit).

(3)-<u>Potenţialul de ionizare</u> influenţează de asemenea diadochia. Goldschmidt a constatat ca unele elemente diadochice au potenţialele de ionizare similare. Ex.:

Si^{4+}(44,89) şi Ge^{4+}(45,5); K^{+}(4,34) şi Rb^{+}(4,18); Fe^{2+}(16,2) şi Ca^{2+}(17,3); Mg^{2+}(15) şi Fe^{2+}(16,2); Al^{3+}(28,3) şi Ga^{3+}(30).

Este cunoscută diadochia dintre Zn (17,9), pe de-o parte şi Fe (16,2) sau Mg (15) pe de altă parte.

Aşa cum arată diferenţele potenţialelor de ionizare se întîmplă şi în realitate: zincul prezintă o legătură mai strînsă cu ferul decît cu magneziul. Diferenţa dintre Na^{+} (5,14) şi Cu^{+}(7,72) este foarte mare (50%). Intr-adevăr, aşa cum am mai arătat, în mineralele ionice nu există substituibilitate între

aceste două elemente.

Sînt şi unele abateri. De ex. între Ni^{2+}(18,2) şi Mg^{2+}(15) diferenţa este mai mare ca între Ni^{2+} şi Fe^{2+} totuşi Ni are o legătură mai strînsă cu Mg de cît cu Fe.

(4)-Aranjamentul ionic al structurii ca şi proprietăţile atomilor sau ionilor afectează evident gradul de diadochie.

Aşa de ex. în multe minerale Fe^{3+} şi Al^{3+} se înlocuiesc reciproc. Aceasta se întîmplă mai ales în mineralele în care Al prezintă coordinaţia 6.

Ferul trivalent are o deosebită repulsie de a apare în coordinaţie tetraedrică. Totuşi, în anumite cazuri, apare în interiorul unui tetraedru de oxigen ca în cronstetitul $Fe_4^{\bullet\bullet} Fe_2^{\bullet\bullet\bullet} (Fe_2^{\bullet\bullet\bullet}Si_2O_{10}) (OH)_8$, similar cu caolinitul $Al_4(Si_4O_{10}) (OH)_8$, în care substituţia tetraedrică se face cu Al^{3+}. Tot la fel se întîmplă cu $K(Si_3FeO_8)$ similar cu $K (Si_3AlO_8)$.

Majoritatea mineralelor care conţin Al în coorinare octaedrică prezintă substituţii diadochice de Fe (piroxeni, amfiboli tec.).

(5)-Sarcina electrostatică afectează de asemenea substituţia diadochică. Chiar dacă nu este necesară asemănarea de sarcină între cei doi ioni care se înlocuiesc unul pe altul (cazul izomorfismului heterovalent), totuşi neutralitatea electrostatică trebuie menţinută. Se prezintă două situaţii:

α -Sarcinile ionilor substituenţi sînt mai mari. De ex. Sr^{2+} —K^{+} ; Y^{3+} —— Ca^{2+} etc.

β -Sarcinile ionilor substituenţi sînt mai mici. De ex. (OH^{-} — O^{2} ; Ca^{2+} — Ce^{3+} ; Al^{3+} — Si^{4+})

α In primul caz, neutralitatea electrostatică se poate restabili în două moduri:

-Prin introducerea de ioni adiţionali la suprafaţa scheletului normal al structurii, ca de ex. în cazul ytrofluoritului YF_3, care rezultă din substituirea Ca^{2+} cu Y^{3+} în CaF_2. Ionii de Y^{3+}, care au aceeaşi rază (1,06 Å) cu ionii de Ca^{2+}

ocupă locul acestora, în colțurile cubului.

Dintre ionii de F^-, 2/3 ocupă mijlocul octanților, ca și la fluorină, iar 1/3 se situează în golurile octaedrice, care erau libere la CaF_2, centrînd rețele de cub.

Are loc o substituție cu umplerea golurilor.

-<u>Lăsînd vacanta o poziție structurală</u> ca în cazul substituirii Ca^{2+} în wolframați ($CaWO_4$ —— $Ce_2(WO_4)_3$, cînd în wolframatul de ceriu 2/3 din pozițiile Ca^{2+} sînt ocupate de Ce^{3+}, iar o treime din aceste poziții rămîn libere.

Se spune că aceste rețele sînt rețele lacunare.

-<u>In al doilea caz</u> sarcina electrostatica se poate compensa tot în două moduri:

-<u>Prin substituirea simultană a încă unui ion în structură</u>, ca de ex. în cazul feldspaților plagioclazi($NaSi_3AlO_8$ —— $CaSi_2Al_2O_8$) cînd substituirea siliciului prin aluminiu se face simultan cu substituirea natriului prin calciu ($Al^{3+}Ca^{2+}$ —— $Si^{4+}Na^{1+}$.

-<u>Introducînd în spațiile dintre particulele rețetei fundamentale anumiți ioni, supranumerari</u>, care compensează sarcinile deficitare rămase prin substituirea ionului cu sarcină mai mare, cum ar fi de ex.substituirea Mg^{2+} prin Li^+ în silicați .

De altfel asemenea substituții în silicați sînt foarte frecvente datorită faptului că între tetraedrii SiO_4 ai rețelei tridimensionale rămîn goluri mari în care se pot instala chiar radicați mari ca SO_4,Cl etc.

Acest mod de neutralizare electrostatică se mai numește și compensare prin admisie.

Fenomenul se întîlnește și în cazul soluțiilor solide interstițiale ale metalelor, unde golurile dintre atomii metalici sînt ocupate de atomi mici de N, B, H sau, cum se întîmplă în cazul oțelurilor carbon, cu atomii acestuia (C) situați în golurile dintre atomii de fer.

2.4. <u>Distribuția spațială a diadochilor în rețea</u>

a. Structuri neordonate

In cazul cînd dimensiunile diadochilor sînt egale sau foarte apropiate aceştia sînt distribuiţi în diferitele noduri ale reţelei cu totul neregulat. Structura are o omogenitate statistică.

Astfel, în aliajul aur-argint, care are o reţea în formă de cub centrat pe feţe, atomii de Au şi de Ag se situează în mod arbitrar, atît în colţurile, cît şi pe mijlocul feţelor.

b. Structuri ordonate

Dacă dimensiunile diadochilor sînt diferite şi mai puţin apropiate sau dacă aceştia se găsesc într-un raport stoechiometric determinat, atomii se situează ordonat în reţea, uneori ca şi compuşii chimci definiţi.

Astfel, în cazul aliajului $AuCu_3$, se formează o reţea cubică centrată pe feţe în care atomii de Au formează reţeaua cubică simplă, iar cei de cupru ocupă mijlocul feţelor (fig.4o9).

c. Structuri mixte

Uneori, sub influenţa factorilor externi, structurile ordonate sufer astfel de modificări în aranjamentul diadochilor încît rămîn numai parţial ordonate.

Astfel, tetraiodomercuratul de argint Ag_2HgI_4, cristalizează la temperatura ordinară cu o reţea ordonată în formă de prismă tetragonală pseudocubică care are atomii de Hg aşezaţi în colţuri, atomii de Ag, în mijlocul feţelor şi atomii de I, în interior (fig.41o a)

Prin încălzire la 50°C structura se modifică în cub centrat pe feţe în care numai iodul îşi mai păstrează locul din mijlocul celulei, pe cînd mercurul şi argintul îşi amestecă poziţiile ocupînd la întîmplare şi colţurile şi mijlocul feţelor de cub (41o b).

Ionii de iod, care-şi păstrează omogenitatea reticulară, constituie deci o reţea stabilă, cub simplu, care formează suprastructura cristalului.

Particula care o formează se numeşte suportul supra-

structurii de substituţie.

Sînt substanţe care se pot întîlni în toate cele trei feluri de structuri, complet dezordonata, intermediară sau mixtă şi ordonată, după condiţiile de temperatură.

Astfel, feldspatul potasic $K[Si_3AlO_8]$ se găseşte sub forma unei modificaţii monoclinice cu denumirea de sanidină, stabilă la temperaturi de peste 700°, care are o structură complet dezordonată; se găseşte într-o modificaţie triclinică cu denumirea de microclin, stabilă sub 650-700°, cu structură perfect ordonată şi se mai gaseşte sub forma altor modificaţii monoclinice, instabile, ortoza şi adularul, cu suprastructuri de substituţie.

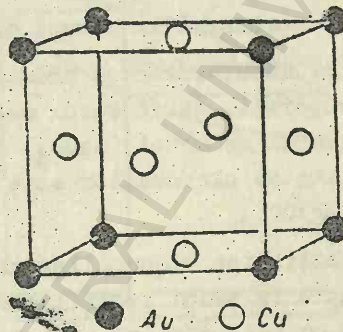


Fig. 409

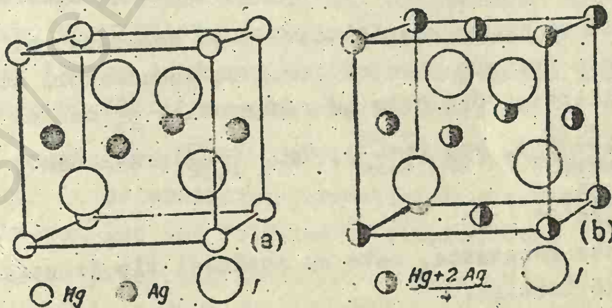


Fig. 410

2.5. Grade de izomorfism. Izotipie, Homeomorfism

Așa cum a fost definit la început, izomorfismul se referea la compuși care, avînd razele ionilor respectivi și proprietățile de polarizație foarte apropiate prezentau rețele și forme asemănătoare.

Aceștia pot cristaliza împreună (sincristalizare) în amestecuri izomorfe soluții solide sau, cum li se spune de obicei, cristale mixte, cu aceleași caractere structurale și morfologice. Așa se întîmplă în cazul olivinei la care se cunosc termenii extremi, forsteritul ($Mg_2\ SiO_4$) și fayalitul (Fe_2SiO_4) precum și amestecurile lor în orice proporție $(Mg,Fe)_2\ SiO_4$.

Tot așa se întîmplă în cazul feldspaților plagioclazi, la care se cunosc termenii extremi, albitul $Na(Si_3AlO_8)$ și anortitul $Ca(Si_2Al_2O_8)$, ca și amestecurile lor de orice proporție.

Acesta este izomorfismul în sensul cel mai restrîns.

In unele cazuri însă, formarea cristalelor mixte este limitată la anumite proporții, ca în cazul celestinei ($SrSO_4$) și baritinei ($BaSO_4$) sau al calcitei ($CaCO_3$) și magnezitei ($MgCO_3$), cînd miscibilitatea diadochilor este limitată, ca de exemplu în dolomită $CaMg[CO_3]_2$.

Alteori miscibilitatea diadochilor nici nu mai este posibilă, cum se întîmplă în cazul anglezitului $PbSO_4$ din aceeași serie izomorfă cu celestina și cu baritina deși razele cationilor sînt foarte apropiate ($R_{Pb^{2+}} = 1,3$ Å; $R_{Sr^{2+}} = 1,2$ Å; $R_{Ba^{2+}} = 1,4$ Å). Acesta este izomorfism într-un sens mai larg.

Structuri și forme asemănătoare s-au constatat și la unele substanțe omogene care au ionii corespunzători cu dimensiuni mult diferite, dar care au raporturile $\frac{Rc}{Ra}$ destul de apropiate.
De ex. PbS ($\frac{1,32}{1,74}$), MgO ($\frac{0,78}{1,32}$), CaO ($\frac{1,06}{1,32}$), sau $BaSO_4$ ($\frac{1,43}{2,90}$) și $KMnO_4$ ($\frac{1,33}{3,25}$).

Aceste substanțe, care au aceleași tip de structură sînt substanțe izotipe.

Dacă au și forme asemănătoare, atunci sînt, mai potrivit, numite homeomorfe, denumirea de izomorfe fiind mai proprie numai pentru substanțele arătate mai sus.

2.6. Proprietățile cristalelor mixte

In primul rînd trebuie remarcat faptul că topirea și solidificarea cristalelor mixte se desfășoară diferit de a cristalelor pure. Pe cînd acestea se topesc și se solidifică la o anumită temperatură care rămîne constantă în tot timpul desfășurării procesului, ca de ex. în cazul tiosulfatului de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (41°) cristalele mixte se topesc și se solidifică într-un interval de temperatură care variază cu proporția de amestec a componenților. Curbele de topire și solidificare au trasee diferite dar se intersectează în cele două puncte extreme care marchează începutul și sfîrșitul procesului (ex.fig.411).

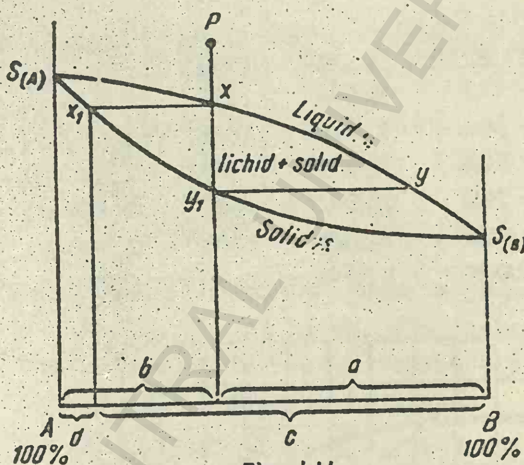


Fig. 411

Proprietățile fizice ale cristalelor mixte au caracter aditiv. Ele sînt în funcție de proprietățile componentelor și variază în mod continuu odată cu compoziția amestecului așa cum se observă la feldspații plagioclazi.

In unele cazuri, variația continuă a anumitor proprietăți servește chiar la determinarea compoziției amestecului.
Ca exemplu vom lua tot feldspații plagioclazi.

După proporția de albit și anortit a amestecului izomorf s-au delimitat zone de miscibilitate ale acestora cărora li s-au dat anumite denumiri (albit, oligoclaz, andezin, labrador, bytownit și anortit.

Determinîndu-se pentru fiecare termen proprietăţile fizice se observă foarte bine variaţia lor continuă pe măsură ce se modifică proporţia între cei doi componenţi.

In tabloul de mai jos sînt date densităţile, temperaturile de topire şi indicii de refracţie.

Pe baza indicilor de refracţie şi a unghiurilor de extincţie după anumite direcţii din cristale se întocmesc curbe (fig.412), care servesc la determinarea microscopică a compoziţiei chimice a feldspatului cercetat. In acest mod determinarea se face mult mai uşor decît prin analiza chimică, cu mare exactitate şi fără a distruge proba cercetată.

Mineralul	Ab.cu % An	Gr.sp.	t° de topire	Indicii de refracţie np	nm	ng
Albit	0 - 10%	2,624	1150°	1,525	1,529	1,536
Oligoclas	10 - 30%	2,656	1340°	1,539	1,543	1,547
Andezin	30 - 50%	2,679	1367°	1,550	1,553	1,557
Labrador	50 - 70%	2,697	1419°	1,559	1,563	1,565
Bytownit	70 - 90%	2,729	1464°	1,567	1,572	1,576
Anortit	90 -100%	2,758	1532°	1,579	1,583	1,589

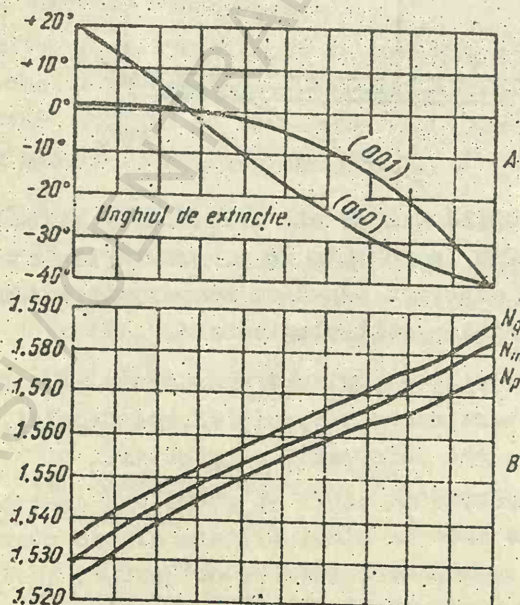


Fig.412

2.7. Serii izomorfe

Sintetizînd datele cunoscute pînă în anul 1910 cu privire la înlocuirea izomorfă a unor elemente prin altele, Vernadski a grupat aceste elemente în mai multe serii, cum sînt de ex. seriile:

1. Al, Fe, Cr, Mn | Ti, B (Y), Ce, V
   - I: Al, Fe, Cr
   - II: Al, Fe, Cr, Mn
   - III: Al, Fe, Cr, Mn, Ti, B (Y), Ce, V

4. V, P, As, Sb
   - I: V, P, As, Sb

11. Pt, Fe, Pd, Ir, Rh, Cu
   - III: Pt, Fe, Pd, Ir, Rh, Cu

15. Co, Fe, Ni
   - I: Co, Fe
   - II: Co, Fe, Ni

Constatîndu-se că unele elemente izomorfe în anumite condiţii termodinamice pot să nu mai fie izomorfe în alte condiţii, Vernadski a considerat izomorfismul elementelor dintr-o serie ca posibil în trei situaţii naturale:

I. Temperaturi şi presiuni reduse;
II. Temperaturi ridicate şi presiuni mijlocii
III. Temperaturi şi presiuni ridicate.

De obicei se constată o scădere a misicibilităţii, izomorfe de la condiţiile de temperatură ridicată (III) la cele de temperatură scăzută (I). Grupa III-a este mai largă decît II-a şi aceasta, mai largă decît I-a, aşa cum se vede şi din exemplul seriilor 1 şi 15 de mai sus.

Ulterior s-au adăugat noi cazuri de izomorfism iar unele din cele clasate de Vernadski au trebuit mutate din seriile respective. In mare, tabloul îşi menţine însă importanţa şi azi.

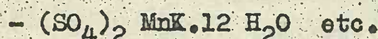
Tot astfel s-au concretizat în decursul anilor numeroase serii izomorfe de minerale şi compuşi chimici, înţelegîndu-se izomorfismul în sensul restrîns al substituţiilor izovalente.

Dăm, mai jos, cîteva exemple de serii izomorfe:

a. <u>Seria alaunilor</u>, în care Al^{3+} poate fi înlocuit cu Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+} iar K^+ prin Na^+, Rb^+, Cs^+ :


- $(SO_4)_2\ AlK.12\ H_2O$ - $(SO_4)_2CrK.12\ H_2O$


- $(SO_4)_2\ FeK.12\ H_2O$ - $(SO_4)_2CrNa.12\ H_2O$


- $(SO_4)_2\ MnK.12\ H_2O$ etc.

b. <u>Seria granaţilor</u>, cristalizaţi deasemenea în sistemul cubic, în care Al^{3+} poate fi substituit prin Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} iar Ca^{2+} prin Mg^{2+}, Fe^{2+} şi Mn^{2+} :


- $(SiO_4)_3\ Al_2Ca_3$ - $(SiO_4)_3Cr_2\ Ca_3$


- $(SiO_4)_3\ Al_2Fe_3$ - $(SiO_4)_3Al_2\ Mn_3$ etc.

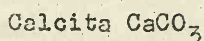
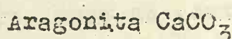
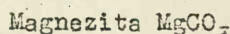
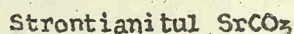
c. <u>Seria apatitei</u> cristalizează în sistemul hexagonal. Aici $(PO_4)^{3-}$ poate fi înlocuit cu (AsO_4) sau (VO_4) iar Ca^{2+} poate fi înlocuit cu Pb, ex.:


- $Ca_5(PO_4)_3\ Cl$ - $Pb_5(AsO_4)_3\ Cl$


- $Pb_5(PO_4)_3\ Cl$ - $Pb_5(VO_4)_3\ Cl$

d, e. <u>Seria calcitei şi seria aragonitei</u> prezintă o situaţie deosebită; în capul fiecărei serii se găseşte $CaCO_3$ (care după cum ştim, este dimorf), în prima serie calcita, cristalizată trigonal, în cel de-al doilea aragonita, cristalizată în sistemul rombic.

In seria calcitei, Ca^{2+} cu raza 1,06 Å, este înlocuit cu elemente bivalente a căror rază este mai mică de 1,06 Å. (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}), pe cînd în seria aragonitei Ca^{2+} este înlocuit cu elemente care au raza mai mare de 1,06 Å (Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}), astfel:

d. <u>Trigonal</u>	e. <u>Rombic</u>
 Calcita $CaCO_3$	 Aragonita $CaCO_3$
 Magnezita $MgCO_3$	 Stronţianitul $SrCO_3$

Siderita $FeCO_3$ Witheritul $BaCO_3$

Rodocrozitul $MnCO_3$ Ceruzitul $PbCO_3$

Smithsonitul $ZnCO_3$

f. <u>Seria izodimorfă a sulfaţilor, cristalizaţi cu şapte molecule de apă.</u>

Este deosebit de interesant faptul că aici toţi termenii seriei sînt dimorfi, cum a fost doar $CaCO_3$ în seriile anterioare. Ei cristalizează atît în sistemul rombic cît şi în sistemul monoclinic. Aşa sînt:

-Epsomitul $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – Morenositul $NiSO_4 \cdot 7H_2O$

-Goslaritul $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – Biberitul $CaSO_4 \cdot 7\ H_2O$

– Mallarditul $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Este vorba de fapt de două serii izomorfe care au aceaşi termeni; o serie rombică, alta monoclinică.

3. MORFOTROPISMUL

Condiţia ca reţeaua să rămînă neschibata în cazul substituţiei izomorfe este, aşa dar, ca dimensiunile şi gradul de polarizare ale particulei substituente să fie relativ apropiate de ale particulei substituite. Diferenţa lor să nu depăşească anumite limite ale raportului de coordonare $R_K = R_A$.

Prin înlocuirea izomorfă a particulelor dintr-o anumită structură cu particule din ce în ce mai mici sau mai mari, pînă la o anumită limită, se produc schimbări treptate ale formei cristaline (raportul dintre parametri, unghiurile dintre feţe) fără însă ca să se producă o schimbare a structurii.

Compuşii care se formează succesiv constituie o serie izomorfă.

Depaşindu-se însă această limită a raportului $R_K : R_A$ şi intrîndu-se astfel în domeniul de stabilitate a altui fel de coordonare tipul reţelei se schimbă brusc.

Această schimbare bruscă a structurii şi formei cristalului, datorită substituţiei cu particule care depăşesc limitele de izomorfism, a fost numită de Groth morfotropism.

Seria morfotropă a clorurilor alcaline prezintă un exemplu în care transformarea se produce în urma unei creşteri treptate a raportului $R_K : R_A$ pînă ce depaşeşte limita superioară de izomorfism:

Substanţa	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$R_K = R_A$	0,43	0,54	0,73	0,82	0,91
Tip de reţea	tipul NaCl				Tipul CsCl.

Seria oxizilor alcalino-pămîntoşi prezintă un exemplu de morfotropism în care transformarea se produce în urma unei micşorări treptate a raportului $R_K : R_A$, pînă la depăşirea limitei inferioare de stabilitate izomorfică:

Substanţa	BaO	SrO	CaO	MgO	BeO
$R_K = R_A$	1,08	0,96	0,80	0,59	0,26
Tip de reţea	tipul blendei				tipul CsCl

Carbonatul de calciu, cu raportul $R_K : R_A$ care-l situează la limita dintre două serii izomorfe, poate cristaliza în ambele serii, este diizomorf.

In acest sens, polimorfismul său poate fi considerat ca un caz particular de morfotropism, pe care Al.Codarcea îl numeşte automorfotropism.

Aici compoziţia chimică nu se schimbă dar, desigur, sub acţiunea factorilor termodinamici diferiţi, se realizează condiţii care favorizează o structură sau alta.

Carbonatul CO_3Me, de:	Mg	Zn	Fe	Mn	Ga	Ca	Sr	Pb	Ba
R_K :	0,78	0,83	0,83	0,91	1,06		1,27	1,32	1,43
Tip de reţea	tipul calcitei						tipul aragonitei		

Izomorfismul, polimorfismul şi morfotropismul sînt fenomene care se petrec sub imperiul aceloraşi legi generale cristalochimice.

Mg_2SiO_4 \ amestecuri izomorfe → olivina
Fe_2SiO_4 / $(Mg,Fe)_2(SiO_4)$

Mg^{2+} şi Fe^{2+} sînt 2 elemente DIADOCHICE

TRAIAN IDRICEANU
CRISTALOGRAFIE

4.

CRISTALOGENEZA

C R I S T A L O G R A F I E.

4. CRISTALOGENEZA.

FORMAREA, CRESTEREA, TRANSFORMAREA SI DISTRUGEREA CRISTALELOR.

Pentru partea care urmează se foloseşte adesea titlul de "Cristalogeneză", dar problemele care se tratează aici mai sînt uneori cuprinse în capitole intitulate "Creşterea şi dizolvarea cristalelor", "Creşterea cristalelor", sau pur şi simplu "Cristalizarea".

Nici unul din titluri nu corespunde însă conţinutului sau deoarece, în fapt, aici se tratează problema integrală a formării, creşterii, transformării şi distrugerii cristalelor.

In lipsa unui termen adecvat, scurt şi cuprinzător şi în acest sens larg, am folosit şi noi titlul de cristalogeneză.

XVI. C R I S T A L I Z A R E A.

1. CRISTALIZAREA SI RECRISTALIZAREA.

1.1. Cristalizarea

Ceea ce deosebeşte de materia amorfă şi defineşte în ultimă analiză, materia cristalină, este aranjarea ordonată a particulelor sale componente în spaţiu, structura sa internă reticulară, deci omogenitatea reală.

In stare gazoasă şi lichidă particulele, care se găsesc într-o permanentă mişcare de translaţie şi ciocnire reciprocă, dispun de o cantitate maximă de energie liberă.

In anumite condiţii fizico-chimice, particulele care se ciocnesc se unesc între ele, dar apoi se despart în aceeaşi măsură.

In alte condiţii fizico-chimice, acestea se unesc pe seama forţelor interne de legătură fară a se mai desface şi trec în starea solidă, eliberînd o parte din energia liberă.

Particulele aduse în asemenea condiţii au tendinţa de a se uni prin legături orientate în spaţiu, constituind reţele tridimensionale de diferite tipuri, adică formînd cristale.

Această stare corespunde păstrării unei energii libere minime. Restul se eliberează, de ex.prin degajare de căldură.

Uneori însă, condiţiile care favorizează unirea particulelor sînt perturbate de anumiţi factori care nu permit finalizarea acestui proces prin aranjarea ordonată a particulelor în formă de reţea şi solidificarea se produce în condiţiile unor legături orientate haotic, la întîmplare, de ex. în urma creşterii viscozităţii prin răcire bruscă.

Corpul solid este amorf. Omogenitatea lui este statistică,iar particulele mai păstrează o mare parte din energia lor liberă şi au tendinţa de a trece în poziţia ordonată.

Puse în condiţii cpmplet favorabile, corpurile amorfe cristalizează. Legăturile dintre particule se orientează ordonat, particulele, aranjate astfel în reţea ajung la energia liberă minimă corespunzătoare structurii cristaline şi eliberează excesul de energie liberă pe care l-au avut în stare amorfă.

Acesta este cazul sticlelor care cu timpul, sau prin tratament termic (încălzire pînă aproape de topire),pot căpăta structură cristalină. Procesul se numeşte în acest caz devitrificare.

Tot cu timpul, prin îmbătrînire, pot cristaliza unele formaţii coloidale, cum sînt de ex. gelurile de minerale ca limonit, hematit, piroluzit etc., cunoscute sub denumirea de glaskopf-uri.

Trecerea materiei gazoase, lichide sau solide amorfe în stare solidă-ordonată, cu structură reticulară şi de multe

ori cu forme poliedrice, constituie fenomenul de cristalizare.

1.2. Recristalizarea

Cristalele se pot forma din soluţii, din topituri, din vapori (prin sublimare), din substanţe amorfe solide sau, cristalele cu o anumită structură corespunzătoare condiţiilor în care s-au format, îşi pot schimba această structură sub influenţa unor variaţii ale factorilor externi, adică pot cristaliza.

Aşa pot recristaliza metalele sub influenţa unor acţiuni mecanice (trepidaţii, lovituri orientate etc.) sau prin tratament termic (coacere), trecînd de la structuri fin cristaline la structuri macrocristaline şi chiar monocristaline (fier, cupru, aluminiu etc.).

De asemenea sub acţiunea factorilor termodinamici ai proceselor metamorfice din scoarţa pămîntului, se produce recristalizarea unor minerale ca de ex. transformarea calcarelor în marmore sau transformările polimorfe ale bioxidului de siliciu (cuarţ, tridimit etc) şi a carbonatului de calciu (aragonit, calcit).

2. FORMAREA CRISTALELOR

2.1. Cristalizarea din topituri

Dacă se încălzeşte treptat sticla, care la temperatura ordinară este un corp solid amorf, se constată că, pe măsură ce creşte temperatura, aceasta se înmoaie transformîndu-se într-o pastă din ce în ce mai puţin vîscoasă, pînă ce devine complet lichidă. Nu se poate stabili un punct de topire. Procesul este continuu.

La răcirea treptată a topiturii fenomenul decurge în sens invers pînă la solidificarea completă a sticlei care îşi păstrează omogenitatea confuză, pe care o avea şi în stare lichidă.

Procesul este tot continuu, nici aici nu se poate stabili un punct de solidificare.

Ca şi topirea, solidificarea corpurilor amorfe, în general, este un fenomen care se desfăşoară în mod continuu.

Dacă se iau într-o diagramă, temperaturile pe ordonată şi timpul pe abscisă şi se reprezintă fenomenul, rezultă o curbă continuă(fig.413).

Procedînd acum în acelaşi mod cu clorura de sodiu, care la temperatura ordinară este un corp cristalizat, fenomenul se desfăşoară în mod diferit.

La încălzirea treptată, procesul decurge în mod asemănător, putînd fi reprezentat printr-o curbă continuă, pînă la temperatura de 776°C, cînd se topeşte, trecînd în stare lichidă amorfă.

Aici însă temperatura rămîne constantă pînă la terminarea topiturii şi numai după aceea urcă din nou continuu ca şi în prima parte a procesului.

Curba, transformată pe parcursul topirii într-o dreaptă paralelă cu abscisa timpului, îşi reia după aceea, din nou, forma ascendentă (fig.414).

La răcirea topiturii de NaCl, fenomenul se petrece invers. La 776°C încep să se formeze germeni foarte mici de cristal care cresc în formă de cuburi, topitura cristalizează, în timp ce temperatura rămâne constantă. Apoi substanţa cristalizată, se răceşte treptat.

Curba urmează drumul în sens contrar.

Trecerea de la starea solidă cristalizată la starea lichidă,amorfă, ca şi trecerea de la starea lichidă la starea cristalină (cristalizarea), este un fenomen discontinuu.

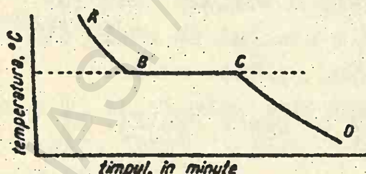


Fig. 414

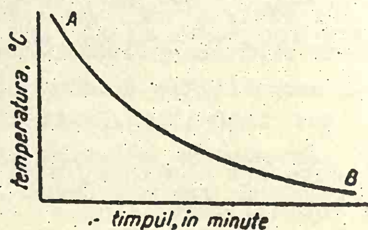


Fig. 415

Germinarea spontană. Desfăşurarea procesului de cristalizare poate fi observat foarte bine la microscop. Dacă se pun pe o lamă de sticlă cîteva granule de salol (salcilat de fenil), se topesc şi apoi se observă la microscop picătura formată, se constată că, la răcire, apar mai întîi nişte particule solide foarte mici de la care se propagă, în jurul lor, cristalizarea substanţei. Aceştia sînt germeni de cristale.

Dacă ar fi un singur germene de cristalizare s-ar forma un singur cristal din toată masa topiturii. Apărînd însă mai mulţi germeni, în diferite puncte ale topiturii, aceştia cresc şi se unesc formînd un agregat de cristale.

Germinarea artificială. Peste picătura topiturii de salol de pe lama de sticlă se aşează o lamelă de sticlă astfel ca o mică margine a topiturii să rămînă neacoperita şi să aşează la microscop.

Dacă de marginea descoperită a picăturii se apropie un cristal de salol, se poate observa cum se amorsează cristalizarea începînd de la granula de salol şi se propagă în toată masa topiturii.

Si într-un caz şi în celălalt, cristalizarea nu se produce deci decît dacă în topitură se găsesc germeni de cristale, fie produşi spaontan, ca în primul caz fie însămînţaţi artificial, ca în al doilea caz.

Nu numai cristalele din aceeaşi substanţă pot constitui germeni artificiali ci şi cristalele sau fragmentele de cristale ale unor substanţe izomorfe şi chiar pulberile din atmosferă.

Din foarte numeroasele particule minuscule de praf din atmosferă, se pot găsi şi unele particule de forme corespunzătoare, care să constituie germeni de cristalizare.

Subrăcirea. La unele topituri se poate produce fenomenul de subrăcire. Acestea pot fi aduse la temperaturi inferioare celei de solidificare fără ca totuşi substanţa să prezinte centre de cristalizare şi deci fără să cristalizeze.

Aşa se întîmplă în cazul hiposulfitului de sodiu. Punînd într-un balon de sticlă o cantitate de hiposulfit în care, prin dopul balonului este introdus un termometru şi încălzind, se constată că la 41^o substanţa se topeşte.

Temperatura rămîne constantă pînă la terminarea topiturii, după care continuă să crească.

Lăsînd topitura să se răcească liniştit, se constată că aceasta ajunge la temperatura camerei fără să cristalizeze.

In această stare lichidă de subrăcire hiposulfitul poate rămîne un timp indefinit.

Dacă însă în topitura astfel subrăcită, se provoacă germinarea prin introducerea unor granule de hiposulfit, toată masa cristalizează brusc, temperatura urcîndu-se din nou la 41^o, unde rămîne staţionară pînă la terminarea cristalizării. Apoi, coboară după o curbă (fig.415).

In cazul acesta şi în unele cazuri asemănătoare, temperatura se ridică pînă la punctul normal de solidificare (t_1^o de pe figură) dar în alte cazuri, se ridică numai pînă la o temperatură (t_2^o) inferioară acesteia.

In cazul germinării spontane a topiturilor, numărul de germeni care apar variază, în condiţiile de subrăcire.

Prin numărul de germeni care apar în unitatea de volum şi unitatea de timp se măsoară puterea de cristalizare spontană

Dacă într-o diagramă se însemnă pe abscisă puterea de cristalizare spontană iar pe ordonată temperatura de subrăcire şi se trec valorile respective pentru o anumită topitură, rezultă o curbă simetrică care începe cu un minim, trece printr-un maxim şi ajunge iarăşi la un minim odată cu coborîrea temperaturii de subrăcire (fig.416).

Din examinarea acestei curbe se constată că la punctul de topire şi chiar sub punctul de topire pe un mic interval de temperatură, se produc numai un număr redus de germeni.

Dacă subrăcirea este mai mare, numărul de germeni creşte mult pînă ajunge la un maxim.

La subrăcire şi mai puternice numărul de centre scade pînă cînd ajunge la zero. Topitura nu mai cristalizează spontan.

Rezultă de aici că pentru a obţine cristale puţine şi mai mari, trebuie provocată o subrăcire slabă, iar pentru a obţine cristale multe şi mici, o subrăcire mai pronunţată, care însă, să nu depăşească anumite limite.

Dacă subrăcirea este prea puternică atunci masa substanţei capătă o stare vîscoasă, care nu mai permite aranjarea ordonată a particulelor sub formă de reţea cristalina şi solidificarea se face în stare amorfă.

Asemenea corpuri, puternic subrăcite, sînt sticlele şi caramelul, care au un caracter solid amorf.

Cu greu şi numai în anumite condiţiuni, se poate produce cristalizarea lor, care este numită "devitrificare" şi respectiv, "zaharisire".

Dacă însă aceste corpuri sînt încălzite pînă aproape de temperatura de topire, atunci cristalizarea se poate produce cu mai multă uşurinţă.

Sînt şi multe substanţe care nu sufer subrăciri puternice. Aşa sînt, în general, metalele, care nu sufer decît subrăciri foarte slabe trecînd, prin răcirea topiturii, chiar de la început în stare cristalină.

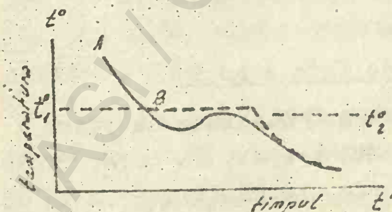


Fig. 415.

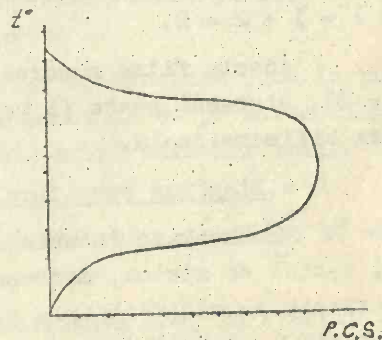


Fig. 416

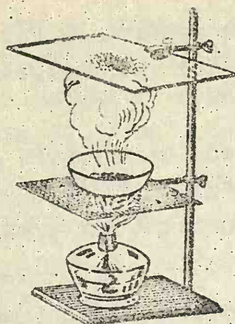


Fig.416 b

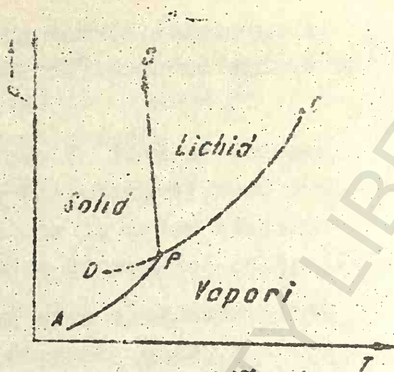


Fig.417

2.2. Diagrame de faze. Cristalizarea din vapori

In expunerea procesului de cristalizare din topituri a fost prezentat cazul simplu al unui sistem monocomponent cu două variabile de care depinde echilibrul dintre faze (p și T)

După regula fazelor exprimată în acest caz prin relația L = K - P + 2 sînt posibile trei situații:

-Sistemul va fi invariant pentru echilibrul dintre toate cele trei faze (P), solid, lichid și vapori: L = 1 - 3 + + 2 = 0;

-Sistemul va fi monovariant în cazul echilibrului dintre două faze: L = 1 - 2 + 2 = 1;

-Sistemul va fi bivariant în cazul unei singure faze: L = 1 - 1 + 2 = 2.

Acesta fiind numărul maxim al gradelor de libertate (L = 2), sistemul poate fi reprezentat printr-o diagramă de stare bidimensională.

a. Diagrama echilibrului de faze a apei

Vom analiza în cele ce urmează diagrama de stare a unui astfel de sistem, monocomponent, a apei, la care, făcînd abstracție de modificațiile polimorfe ale gheții, luăm în considerație o singură fază solidă, faza lichidă și faza de vapori.

Luînd valorile presiunii pe ordonată și ale temperaturii pe abscisă (fig.417), vom deosebi pe diagramă trei curbe

care reprezintă proiecţia suprafeţelor de separaţie dintre domeniile de existenţă a celor trei stări şi anume:

-Curba de topire (PB), care separă faza solidă de cea lichidă;

-Curba de vaporizare (P_3C), care separă faza lichidă de faza de vapori şi

-Curba de sublimare (P_3A), care separă faza de vapori de faza solidă.

Fiecare curbă defineşte echilibrul dintre cele două faze pe care le separă şi reprezintă locul geometric al punctelor de coordonate p, t care corespund unui sistem monovariant:

$$L = K - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Numai una din variabile p şi T poate lua valori arbitrare,cealaltă este funcţie de ea:

$$p = f(T) \text{ şi } T = f'(p).$$

Dacă se modifică izoterm presiunea sau dacă se modifică izobar temperatura, se produce ruperea echilibrului.Una din faze se transformă în cealaltă, sistemul devine bivariant: $L = 1 - 1 + 2 = 2$.

După cum se vede în diagramă, cele trei curbe se intersectează într-un punct P_3 care se numeşte punct triplu. Acesta este punctul de echilibru între toate fazele şi aici sistemul este invariant : $L = 1 - 3 + 2 = 0$.

Orice schimbare de presiune sau de temperatură duce la ruperea echilibrului triplu. Pentru punctele de pe curbe dispare una din faze, pentru punctele din afară curbelor rămîne cîte o singură fază.

In cazul apei punctul triplu corespunde la $t^o = 0,0076°C$ şi la p = 4,56 mm. coloană de mercur.

Fiecare substanţă cristalizată are, în funcţie de presiune, o anumită temperatură de topire la care starea solidă poate trece brusc în stare lichidă.

Temperatura de topire la presiunea de o atmosferă se numeşte

temperatură normală de topire.

La aceeaşi temperatură, prin răcire, corpul lichid trece în stare solidă, cristalizează, aşa că temperatura de topire este în acelaşi timp şi temperatură de solidificare.

Pentru presiunea normală, de o atmosferă, punctul de echilibru apă gheaţă corespunde cu 0°C. Intr-adevăr temperatura normală de topire a gheţii este de 0°C, adică puţin sub punctul triplu, deoarece acum asupra sistemului nu se exercită numai presiunea vaporilor proprii ci presiunea aerului saturat cu vapori de apă.

In practică, diferenţa fiind atît de mică pentru variaţii mici de presiune se poate confunda punctul triplu cu punctul de topire normal al apei.

Valoarea variaţiei de temperatură în raport cu presiunea adică panta curbei de topire, poate fi dedusă din ecuaţia Clapeyron -Clausius:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V^l - V^s)}{\Delta_t H}$$

în care V^l şi V^s reprezintă volumul molar al lichidului, respectiv al solidului, iar $\Delta_t H$, entalpia de topire (cantitatea de căldură necesară pentru transformarea unui mol de substanţă solisolidă în substanţă lichidă.

In cazul apei V^l = 0,0180 l şi V^s = 0,0196 l, temperatura de topire T = 273°K, iar entalpia molară de topire, ΔtH = = 427,4 cal/mol = 5,9814 at./mol, de unde:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273\,(0{,}0180 - 0{,}0196)}{5{,}9814} = -\,0{,}0076 \text{ grad/at.}$$

După cum se vede, rezultă o valoare negativă din cauză că topirea gheţii se produce cu micşorare de volum.

La creşterea presiunii cu o atmosferă corespunde o scădere de temperatură de 0,0076°.

Aceasta explică şi panta negativă a curbei de topire P_3B din diagramă.

Curba de vaporizare P_3C reprezintă locul geometric al punctelor de echilibru dintre faza lichidă şi faza de vapori.

La presiune constantă, ridicarea temperaturii duce la dispariţia fazei lichide, iar coborîrea temperaturii,la dispariţia fazei gazoase.

Dacă prin încălzire la o anumită temperatură tensiunea vaporilor ajunge să egaleze presiunea exterioară, atunci s se produce vapoizarea în toată masa lichidului şi lichidul fierbe.

Aceasta este temperatura de fierbere şi - la presiunea exterioară normală - adică la presiunea atmosferică, se numeşte temperatură normală de fierbere.

Datorită faptului că $V^v > V^l$ derivată $\frac{dT}{dp}$ din ecuaţia Clapeyron - Clousisus: $\frac{dT}{dp} = \frac{T(V^v - V^l)}{\Delta v H}$ este pozitivă şi entalpia molară de vaporizare tot pozitivă; va fi deci pozitivă şi panta curbei de vaporizare.

Creşterea presiunii deasupra lichidului duce la creşterea temperaturii de fierbere,iar micşorarea ei,la micşorarea temperaturii.

Acest raport este valabil şi pentru variaţia presiunii în raport cu variaţia temperaturii.

<u>Subrăcirea</u>. Unele substanţe suferă fenomene de subrăcire topiturile lor putînd fi răcite sub temperatura de solidificare, fără a cristaliza.

Lichidul subrăcit este atunci într-o stare de echilibru nestabil numită stare metastabilă, în care poate fi menţinut un timp îndelungat.

Aşa cum am văzut anterior, însă, la cea mai mică amorsare lichidul cristalizează brusc.

După cum se vede din porţiunea de curbă P_3D,presiunea de vapori, corespunzătoare unei anumite temperaturi, este aici superioară celei corespunzătoare temperaturii gheţei pe curba AP_3.

Dacă subrăcirea continuă, la o anumită limită de coborîre, marcată de capătul D al curbei, topitura trece într-o stare labilă şi cristalizează spontan, fără amorsare.

b. Cristalizarea din vapori.

La echilibru, solidele ca şi lichidele, au pentru o anumită temperatură, o anumită presiune de vapori.

Această presiune creşte pe măsură ce creşte şi temperatura.

Variaţia concomitentă a celor doi parametri este reprezentata în diagrama de faze a apei printr-o curbă ascendentă şi progresivă AP_3, care separă domeniile celor două faze (s,v) pînă la punctul triplu P_3.

Sub limita de presiune trasată de această curbă, substanţa solidă trece direct în stare de vapori, adică sublimează. Curba se numeşte curbă de sublimare.

Pentru presiunile şi temperaturile mai mari, care urmează după punctul triplu, între faza vapori şi faza solid se interpune domeniul fazei lichid, separată de acestea prin curba de vaporizare P_3C şi respectiv, curba de topire (P_3B).

După punctul triplu, prin creşterea presiunii de vapori şi variaţia temperaturii se poate păstra, pe de-o parte echilibrul între faza solidă şi cea lichidă, iar pe de altă parte, echilibrul solid-vapori nu mai este posibil.

In intervalul de sub punctul triplu, prin menţinerea constantă a unuia din cei doi factori şi variaţia celuilalt, substanţa trece dintr-o stare în cealaltă.

De ex. prin creşterea temperaturii la o asemenea presiune constantă, corpul trece din starea solidă în starea de vapori, sublimează.

Este posibil şi procesul invers. Prin răcirea vaporilor aflaţi la o asemenea presiune constantă aceştia trec direct în starea solidă cristalină.

Astfel în cazul apei, dacă vaporii se găsesc la o presiune mai mică decît cea corespunzătoare punctului de topire 0°C (4,6 mm Hg) prin răcirea lor bruscă sub această temperatură, trec în stare solidă. Aşa se explică formarea brumei şi a steluţelor de zăpadă în straturile reci ale atmosferei.

In cazul însă cînd presiunea parţială a vaporilor de

apa este mai mare de 4,6 mm. şi se răcesc sub temperatura de topire, aceştia trec mai întîi în faza lichidă şi apoi îngheaţă.

Aşa se întîmplă cu apa şi cele mai multe substanţe care au presiunea corespunzătoare punctului triplu mai mică de o atmosferă (760 mm). Punctul lor de fierbere este diferit şi mult superior punctului de topire.

Sînt însă substanţe ca iodul, sulful, naftalenul etc. a căror presiune de vapori la punctul triplu este mai mare decît presiunea atmosferică normală.

Aceste substanţe nu pot fi topite la presiunea atmosferică deoarece sublimează.

Astfel CO_2, care are presiunea de vapori la punctul triplu de 5,1 At. trece direct în stare de vapori, sublimează la temperaturi mai mari de $-78,5^{o}C$.

Temperatura de sublimare la presiunea atmosferică se numeşte temperatură de sublimare. Zăpada carbonică sublimează în condiţii de presiune normală la $-78,5^{o}C$.

Tot astfel, dacă se încălzeşte uşor iodul cristalin într-un vas de sticlă, se constată că pe pereţii reci, în partea superioară a vasului, sau pe o bucată de sticlă rece pusă deasupra, se depun direct în urma sublimării, cristale de iod.

Si în cazul acesta, se formează mai întîi germenii de cristale, care apoi continuă să crească.

Ecuaţia Clapeyron-Clausius exprimată aici sub forma:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta su\ H}{T(V^{v}-V^{s})}$$

unde entalpia de sublimare este pozitivă şi diferenţa de volum molar este pozitivă, arată că şi derivata $\frac{dp}{dT}$, este pozitivă.

Panta curbei de sublimare va fi tot pozitivă.

Intre entalpiile molare de sublimare, de vaporizare şi de topire este relaţia:

$$\Delta su\ H = \Delta vH + \Delta t\ H.$$

2.3. Cristalizarea din soluţii

a. Soluţii cristaloide. Prin variaţia condiţiilor de temperatură, presiune şi concentraţie, soluţiile pot separa faze solide cristalizate.

Cantitatea maximă dintr-o substanţă pe care o poate disolvi un lichid la o anumită temperatură şi presiune, se numeşte solubilitate şi se exprimă în grame % sau grame la litru.

O astfel de soluţie este soluţia saturată, iar concentraţia substanţei solvite este concentraţia de saturaţie.

In aceste condiţii se stabileşte un echilibru heterogen între faza lichidă şi faza solidă cristalizată.

Concentrarea de saturaţie variază cu natura solventului, compoziţia fazei disperse, temperatura şi presiunea.

Prin variaţia condiţiilor fizico-chimice de ex. prin subrăcire se poate obţine o soluţie cu concentraţia mai mare decît cea de saturaţie. Atunci soluţia este suprasaturată.

Soluţiile suprasaturate nu sînt stabile; ele au tendinţa de a depune excesul de substanţă sub forma de fază solidă cristalină.

Variind în sens invers condiţiile fizico-chimice, de ex. prin încălzire, o soluţie suprasaturată poate deveni nesaturată şi deci capabilă să mai disolve o nouă cantitate de substanţă, pînă la saturarea corespunzătoare noilor condiţii.

Un exemplu simplu pentru ilustrarea acestor stări ale soluţiei poate prezenta diagrama de solubilitate a azotatului de potasiu în apă (fig. 418).

Trecînd concentraţia de saturaţie pe ordonată şi temperatura pe abscisă, la presiunea normală, se vede că solubilitatea urmează o curbă ascendentă, care trece prin punctul S_1(24,1 g%, t^o = 20°), şi prin punctul S_2(39,1 g% t^o = 40°).

Incălzind la 40° soluţia cu o concentraţie de 31,5%, punctul S^- care corespunde noilor coordonate, va fi situat dedesubtul curbei, ceea ce arată că în aceste condiţii soluţia este nesaturată.

Pentru a ajunge la saturaţie are nevoie de o concentraţie de 39,1%. Este deci capabilă să mai dizolve încă 7,6 gr.% KNO_3.

Prin răcire la 30°, punctul S_2, cu coordonatele respective, se situează chiar pe curba de solubilitate, arătînd că soluţia este saturată.

Dacă se răceşte soluţia şi mai departe, pînă la 20°, punctul reprezentativ se deplasează în S^+, deasupra curbei de solubilitate. Soluţia este, la această temperatură, saturată pentru concentraţia de 24,1% pe cînd pentru concentraţia considerată (31,5%) este suprasaturată - şi conţine un exces de 7,4 gr.% KNO_3.

Dacă răcirea se face în mod lent, fără ca soluţia să fie agitată şi în vas acoperit, suprasaturaţia prin răcire se poate duce pînă la o anumită limită, fără ca excesul de substanţă să cristalizeze spontan.

Aceasta este limita de suprasaturaţie, pînă la care soluţia este metastabilă.

Dacă se adaugă cristale sau fragmente de cristale din aceeaşi substanţă, în soluţia astfel suprasaturată, tot excesul de substanţă cristalizează rapid.

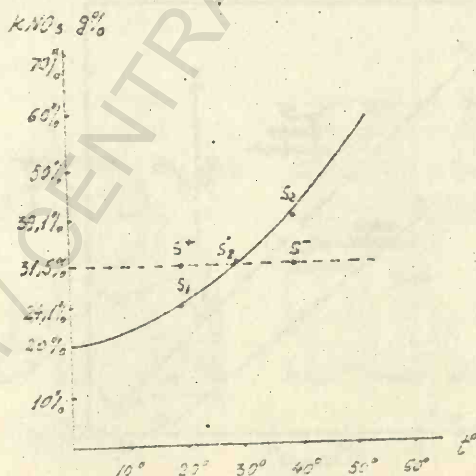


Fig. 418.

Continuînd însă subrăcirea şi sub această limită, soluţia îşi pierde şi această stabilitate devenind labilă. La cea mai mică atingere sau agitare cristalizează spontan, fără germinare.

In diagrama azotatului de sodiu (fig.419) curba de solubilitate A - A' reprezintă limita de echilibru între soluţia nesaturată şi starea solidă a $NaNO_3$ şi separă domeniul soluţiei nesaturate, de domeniul soluţiei suprasaturate metastabile, iar curba de suprasaturaţie B - B' separă domeniul soluţiei suprasaturate metastabile de domeniul soluţiei suprasaturate labile.

Soluţiile suprasaturate pot fi păstrate ca atare mult timp dacă sînt ferite de praful din atmosferă şi nemişcate, dar cu timpul încep să cristalizeze.

Suprasaturarea soluţiei mai poate fi provocată şi prin creşterea presiunii deoarece solubilitatea substanţei se află tot într-un raport direct şi cu variaţia presiunii.

De asemenea suprasaturarea se poate realiza prin evaporarea solventului, mărind deci concentraţia .

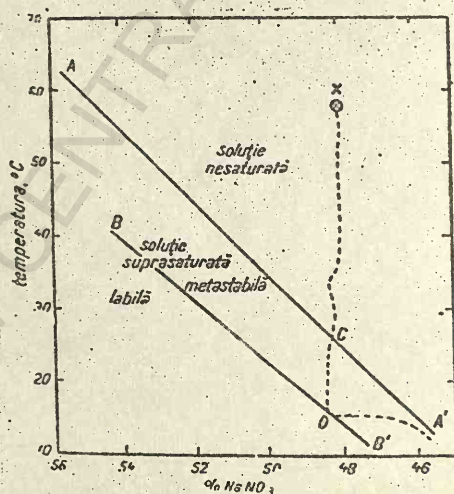


Fig. 419.

b. Germinarea cristalelor.

Ca şi în cazul topiturilor, dintr-o soluţie suprasaturată nu se separă de la început cristale mari ci, mai întîi, se formează nişte particule cu structură cristalină de dimensiuni foarte mici care constituie germeni de cristale.

Dacă se ia o picătură dintr-o soluţie de clorură de sodiu sau de alaun se pune pe o lamă de sticlă şi se observă la microscop, se constată că, în urma evaporării solventului, apar mai întîi particule foarte mici, germeni de cristal, care în mod treptat cresc din ce în ce mai mult şi capătă forme caracteristice substanţei respective; cuburi pentru clorura de sodiu şi octaedri pentru alaun. Aceasta este o germinare spontană.

Dacă în soluţie s-ar produce numai un singur germen, atunci toată masa în exces s-ar solidifica sub forma unui cristal unic. De obicei însă se produc numeroşi germeni aşa că se dezvoltă cristale numeroase şi mărunte sau chiar agregate de cristale (fig.420).

Cu cît gradul de subrăcire sau suprasaturare a lichidului este mai mare, cu atît numărul germenilor care apar este mai mare şi deci cu cît suprasaturarea va fi mai intensă, puterea sau viteza de cristalizare va fi mai mare.

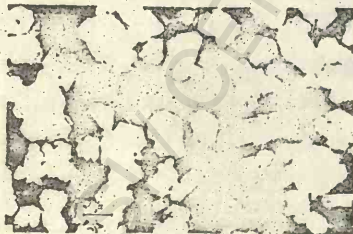


Fig. 420 a

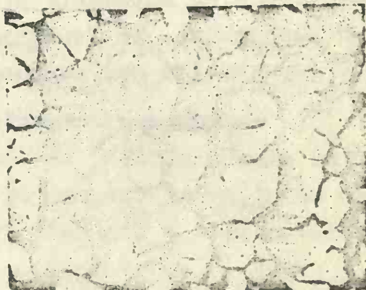


Fig. 420 b.

Dimensiunile cristalelor care se formează, din contra, vor fi cu atît mai mari cu cît suprasaturarea va fi mai mică şi cu atît mai mici cu cît suprasaturarea şi puterea de cristalizare vor fi mai mari.

De ce însă se lasă subrăcite unele soluţii şi nu se declanşează cristalizarea lor decît în urma unei amorsări externe?

Cauza principală este creşterea vîscozităţii lor odata cu subrăcirea.

Posibilitatea deplasării şi deci unirii particulelor, la început sub formă de germeni sau centre de cristalizare, este cu atît mai mică cu cît temperatura este mai coborîtă, cu cît vîscozitatea este mai mare.

La o răcire sau suprasaturare bruscă nici nu se vor mai forma cristale ci, mase amorfe sau coloidale de substanţa(fig.421).

Ca o dovadă a rolului vîscozităţii în împiedecarea cristalizării este faptul că substanţe a căror topitură este vîscoasă, cum este de ex.cazul silicei care se solidifică în formă amorfă sticloasă şi care prin adaugarea de substanţe ce măresc fluiditatea topiturii, cristalizeaza la racire.

Cristalizarea ei trebuie,în mod teoretic, să înceapă la concentraţia de saturaţie a soluţiei sau la temperatura de topire a substanţei. In fapt,începe ceva mai tîrziu, după o oarecare suprarăcire sau suprasaturare.



Fig. 421

Ca să ferim soluţia de contactul cu germenii din atmosferă, care de asemenea pot provoca cristalizarea, trebuie să acoperim vasul în care se află, iar înainte de a începe experienţa să încălzim soluţia, puţin peste temperatura concentraţiei de saturaţie, pentru a distruge eventualii germeni.

Ca şi în cazul topiturilor unele soluţii se lasă puternic subrăcite şi cristalizează pînă la un punct doar în urma germinării artificiale, pe cînd altele cristalizează încă de la o mică suprasaturare prin germinarea spontană.

3.CREŞTEREA CRISTALELOR

Procesul de creştere a cristalelor din topiturile subrăcite decurge în acelaşi mod ca şi în cazul soluţiilor suprasaturate încît va fi tratat şi aici, în general.

In creşterea cristalelor se pot distinge mai multe etape succesive. In primul rînd o etapă de formare a germenilor de cristale,în al doilea rînd şi în continuare, o etapă de constituire a formelor poliedrice cu feţe plane, o etapă de echilibrare a acestor forme prin definitivarea formei finale şi în sfîrşit etapa de creştere a cristalului în forma constantă echilibrată.

3.1. Formarea germenilor

In soluţiile nesaturate ca şi în topiturile supraîncălzite, particulele au o mare mobilitate şi o mare energie care le asigură permanenta mişcare de translaţie.
Din această cauză, acelaşi număr de particule care se unesc în urma ciocnirilor reciproce se şi despart în unitatea de timp, iar soluţia, respectiv topitura prezintă o omogenitate confuză.

Acest lucru se întîmplă pînă la limita de saturaţie cînd faza solidă şi cea lichidă sînt în echilibru.
De îndată ce se trece însă la o uşoară suprasaturare sau subrăcire a soluţiei sau topiturii şi deci pe măsură ce creşte vîscozitatea, mişcarea liberă a particulelor este din ce în ce mai mult frînată, şi se manifestă mai puternic tendinţa de asociere a atomilor sau ionilor substanţei disolvate sau topite.

Se formează complexe de atomi, ioni sau molecule bipolare care se leagă sub formă de lanţuri sau grupări simetrice ca un început de edificiu cristalin, reticular, de dimensiuni submicroscopice, care ajuns la o mărime relativ importantă, de pînă la 10^{-9} cm., constituie germenele de cristal.

Particulele asociate sub formă de dipoli şi complexe ionice din soluţie sau topitură, se îndreaptă şi se orientează în jurul germenului de cristal sub influenţa cîmpului său de forţă electric. In felul acesta germenele de cristal creşte mai departe, îmbrăcîndu-se cu feţe plane şi căpătînd formă poliedrică.

3.2. Forme echilibrate de cristale

S-a constatat că, la început cristalul se îmbracă cu un număr mai mare de feţe cu diferite orientări.

După teoria lui P.Curie, pentru formarea fiecărui fel de feţe, se consumă o cantitate de energie care, pentru unitatea de suprafaţă reprezintă constanta capilară sau tensiunea superficială a sistemului cristal-soluţie, însemnată cu litera ς. Constanta capilară variază cu orientarea feţei, adică variază cu direcţiunea.

Produsul dintre constanta capilară şi suprafaţa feţei σ_A constituie energia superficială a feţei de cristal, iar suma energiilor superficiale ale tuturor feţelor unui poliedru cristalin, constituie energia superficială totală a cristalului.

$$Es = \sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2 + \dots + \sigma_n s_n = \sum(\sigma s)$$

In timpul creşterii cristalului format din germene se manifestă tendinţa de dispariţie a unora dintre feţe şi de dezvoltare şi păstrare numai a unui număr mic de feţe, care corespund unei energii superficiale minime.

Această formă, pentru care energia superficială a cristalului pe unitatea de volum este minimă, se numeşte formă echilibrată.

Ulterior, teoria a fost apreciată ca valabilă în ceea ce priveşte fundamentarea energetică, numai pentru cristalele mici. Rolul energiei superficiale în determinarea habitusului cristalelor mai mari fiind considerat neglijabil.

3.3. Viteza de creștere a cristalelor

Introducînd noțiunea de viteză de creștere a cristalelor pe o direcție normală la fețe, G.V,Vulf admite că aceasta este proporțională cu constanta capilară a feței respective.

In urma unor numeroase experiențe de creștere a cristalelor din soluții, efectuate întrc primii și de Vulf, s-a constatat că viteza de creștere normală a fețelor de cristal, ca și constanta capilară, variază cu direcțiunea și că,în aceleași condiții de creștere, viteza este egală pe toate direcțiile echivalente, dar diferită pe direcții neechivalente.

Vulf a remarcat că la creșterea aceasta, prin translație paralelă, a fețelor, se ajunge în urma creșterii stratului nou de particule care se depun și îl dezvoltă în direcții paralele cu fața pe care o acopere, adică se ajunge în urma creșterii tangențiale a stratului.

De asemenea, Bravais și Vulf au constatat că viteza de creștere este invers proporțională cu densitatea reticulară a fețelor de cristal și că, prin urmare, fețele de mai mică densitate vor crește mai repede și vor dispare, iar cele cu densi-

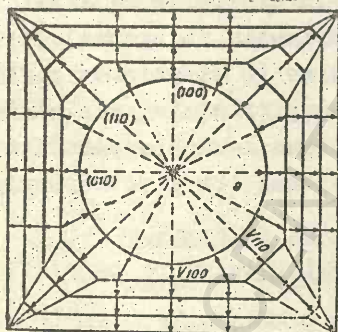
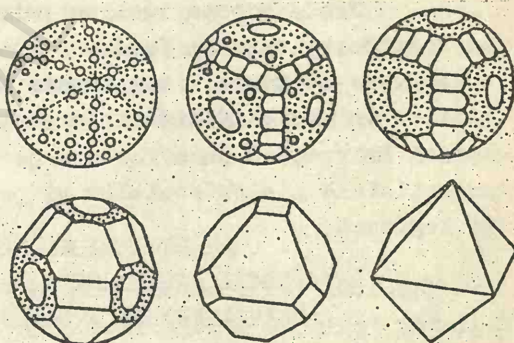
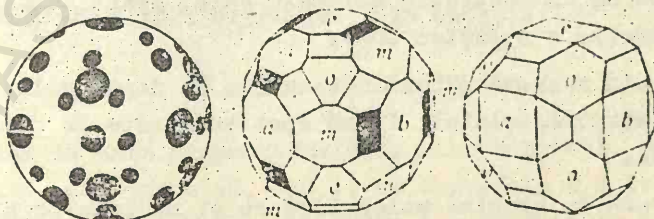


Fig.422 a


Fig.422 b.


Fig. 422 c.

tate maximă vor creşte cel mai încet şi vor acoperi cristalul.

Numeroase experienţe au confirmat tendinţa cristalelor de a se acoperi pînă la urmă cu feţe de creştere înceată, ajungînd la o formă finală, echilibrată, caracteristică substanţei şi condiţiilor respective de creştere.

Astfel, prin creşterea treptată a unei mici sfere de NaCl, aceasta capătă la început, mai multe feluri de feţe: (100), (111), (110), iar apoi dispar succesiv celelalte feţe, începînd cu feţele (110), de dodecaedru romboidal, pînă cînd rămîn numai feţele de cub (100), care au avut cea mai mică viteză de creştere.

Feţele cu viteză mai mare de creştere, care dispar, se numesc feţe virtuale. Aşa sînt aici feţele de dodecaedru romboidal şi de octaedru care, în creştere, au fost înlocuite prin muchiile şi respectiv colţurile cubului.

Mai departe cristalul creşte prin adăugarea de strate noi, paralele cu feţele de cub (fig.422).

Toate aceste idei cu privire la creşterea cristalelor au fost dezvoltate şi fundamentate cantitativ în special în două grupe de teorii: una bazată mai ales pe difuziunea particulelor în mediul fluid şi fenomenele superficiale, cealaltă bazată în special pe structura atomică sau ionică a păturilor superficiale ale cristalelor şi pe acţiunea lor electrostatică de legătură.

3.4. Teorii asupra creşterii cristalelor pe baza difuziunii şi adsorbţiei.

In aceste concepţii se consideră că în jurul cristalului scufundat în soluţia suprasaturată se formează o pătură îngustă de concentraţie mai mare chiar decît concentraţie de suprasaturaţie a soluţiei (C_2).

Din această pătură moleculele se depun prin adsorbţie pe suprafaţa cristalului, fiind apoi integrate în ordinea sa reticulară.

Această zonă de grosime moleculară se şi numeşte pătura de adsorbţie.

După ea urmează o altă zonă, cu concentrație de suprasaturație mai scăzută (C_1) decît a soluției suprasaturate (C_2) care urmează, bine înțeles însă mai mare decît concentrația de echilibru (de saturație), Co.

Din cauza diferenței de concentrație care s-a creat între zona C_1 și restul soluției, C_2, se produce un curent de difuziune, care transportă particulele de substanță solvită, din zona mai concentrată C_2 spre zona mai puțin concentrată C_1, tinzînd să egaleze concentrarea.

Aici însă particulele, intrînd în raza de acțiune a forțelor de legătură sînt atrase la suprafața cristalului, în pătura de adsorbție și mai departe, integrate în structura cristalină. Astfel se produce din nou diluarea soluției din zona C_1 și procesul se repetă continuu cu transportul de substanță care duce la creșterea cristalului, pînă cînd tot excesul de substanță din soluția suprasaturată se consumă și soluția - saturată - ajunge la echilibru cu cristalul.

Dacă procesul decurge liniștit, în condiții fizico-chimice normale, se stabilește în timpul procesului un echilibru între viteza de depunere a substanței pe cristal și cea a aportului prin difuziune a substanței. Creșterea va urma succesiunea normală: germinarea - formare de poliedre - echilibrarea poliedrelor și - creștere a formei, care rămîne constantă.

a. <u>Expresia matematică a procesului</u>.

Raportul cantitativ dintre factorii determinanți de creștere a cristalului prin difuziune a fost exprimat matematic.

Astfel, viteza de creștere a cristalului, care reprezintă cantitatea de substanță dx depusă pe cristal în fracțiunea de timp dt a fost exprimată prin ecuația:

$$\frac{dx}{dt} = k\ s\ (C_1 - C_o) \qquad (1)$$

care arată că este proporțională cu suprasaturația efectivă din zona de difuziune ($C_1 - C_o$), cu suprafața s a cristalului și cu un coeficient, k, de integrare a particulelor în rețeaua

cristalină pe o anumită direcţie, o anumită faţă.

Viteza de difuziune a fost exprimată printr-o ecuaţie similară:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} s (C_2 - C_1) \qquad (2)$$

în care $(C_2 - C_1)$ reprezintă gradientul de concentraţie, D, coeficientul de difuziune şi δ grosimea zonei de difuziune, cu care viteza este invers proporţională.

In regim normal, cele două viteze sînt egale:

$$\frac{dx}{dt} = k\, s(C_1 - C_o) = \frac{D}{\delta} s (C_2 - C_1).$$

Scoţînd valoarea lui C_1 din ecuaţia (2) şi înlocuind-o în relaţia (1), iar apoi trecînd pe s în membrul întîi, rezultă viteza de cristalizare:

$$Vc = \frac{1}{s} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta + \frac{D}{K}} (C_2 - C_o) \qquad (3)$$

care este funcţie de gradientul de difuziune, de coeficientul de difuziune, de grosimea zonei de difuziune şi de coeficientul vitezei de cristalizare, Aceasta este ecuaţia lui Berthoud.

Amplificînd cu $\frac{K}{\delta}$ dracţia din membrul al doilea al acestei ecuaţii se ajunge la ecuaţia lui Friedel care exprimă viteza reală de creştere sub form:

$$Vc = \frac{\frac{kD}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}} (C_2 - C_o) \qquad (4)$$

în care $\frac{D}{\delta} = M$ este coeficientul de viteză în soluţie şi care se poate scri şi sub forma:

$Vc = \frac{k M}{k + M} (C_2 - C_o)$ în care factorul $\frac{kM}{k+M} = R$ este coeficientul vitezei efective de creştere a unei feţe, deci $Vc = R(C_2 - C_o)$ (5).

Viteza de creştere variază cu direcţiunea aşa că ecuaţiile şi coeficienţii care intră în compunerea lor se referă la fiecare fel de faţă.

Atunci cînd cristalizarea decurge normal, feţele cu

viteză mai mare de creştere vor dispare şi forma va fi acoperită de feţele cu viteza de creştere minimă, devenind formă echilibrată.

Aşa se întimplă în cazul creşterii normale a NaCl, unde forma echilibrată este cubul şi unde feţele de dodecaedru romboidal (110), pe direcţia cărora viteza de creştere este mai mare, dispar.

Bine-nţeles că pe direcţii echivalente, în condiţii normale, viteza de creştere va fi aceeaşi; poliedrul va avea aceeaşi formă ideală, cum este în acest caz cubul.

Ar insemna dar, ca o aceeaşi substanţă, să cristalizeze în aceleaşi forme, trecînd prin aceleaşi etape succesive, ceea ce nu se întîmplă în realitate.

O serie întreagă de factori care intervin în procesul concret al cristalizării pot produce perturbaţii în desfăşurarea procesului şi pot duce la construcţia unor cristale cu habitusuri diferite sau, foarte adesea, la construcţia de deformaţiuni cristaline, uneori foarte deosebite de formele ideale, dar respectînd totdeauna legea constanţei unghiurilor.

b. Principalii factori care influenţează desfăşurarea procesului de cristalizare.

Condiţii de concentraţie. In cazul cînd creşterea se face cu viteză mai mare decît cea pe care am considerat-o, mai înainte, normală, soluţia cu concentraţia C_1 din jurul cristalului, care are o densitate mai mică, tinde să se ridice în sus, fiind înlocuită cu soluţie de concentraţie mai mare, cu densitate mai mare, din zona C_2.

Se produc astfel curenţi de concentraţie sau de convecţie care produc perturbaţii în mersul curentului de difuziune.

Pe unele direcţii, chiar echivalente, viteza lor este mai mare, alimentarea feţelor cu substanţă se face mai repede, creşterea feţelor este grăbită.

Pe altele, viteza este mai mică decît cea normală, creşterea feţelor este întîrziată.

Acest lucru poate modifica habitusul cristalelor finale

determinînd uneori chiar creşterea cristalelor cu forme neregulate.

Astfel, la un cristal suspendat în soluţie suprasaturată, faţa orizontală superioară de pe care se ridică din aureola de cristalizare curenţii cu lichid mai sărac, se va dezvolta mai încet şi deci în cele din urmă va predomina asupra altor feţe cu viteză mai mare de creştere.

Feţele laterale se vor dezvolta mai repede, datorită curenţilor cu lichid mai concentrat, cu care ajung în contact, iar pe faţa inferioară orizontală, cristalul se va dezvolta şi mai repede întrucît este alimentat de curenţi cu soluţie şi mai concentrată.

Din contra, dacă cristalul va fi aşezat cu această faţă pe fundul vasului, ea ne mai fiind alimentată prin curenţii de difuziune, nu se va mai dezvolta de loc.

Feţele laterale se vor dezvolta, în acest caz, din ce în ce mai puternic, în trepte, pe măsură ce se depărtează de fundul vasului în sus.

Vîscozitatea. Cu cît vîscozitatea este mai mare, cu atît depunerea substanţei pe cristal se face mai încet şi cu cît vîscozitatea este mai mică, cu atît depunerea se face mai repede.

Vîscozitatea se micşorează odată cu creşterea temperaturii şi deci în aceste condiţii cresc posibilităţile de simplificare a formelor cristaline, se ajunge repede la forma echilibrată, cu număr redus de feţe.

Vîscozitatea creşte odată cu evaporarea soluţiei şi deci cu creşterea concentraţiei.

Creşterea vîscozităţii poate duce la suprimarea curenţilor de cincentraţie şi deci la regularizarea depunerii de substanţă din soluţia suprasaturată, numai pe seama curenţilor de difuziune.

In acest caz, se vor parcurge etapele de constituire şi definitivare treptată a formelor poliedrice, de la formele iniţiale, bogate în tipuri de feţe, la formele finale echilibrate, cu

număr redus de categorii de fețe.

Creșterea vîscozității și suprimarea curenților de concentrație se poate realiza și prin adăugarea unor substanțe inerte, de obicei coloidale, cum sînt, gelatina, argila etc., care permit o desfășurare normală a cristalizării, numai pe baza curenților de difuziune.

Așa se produc monocristalele foarte regulate de gips din argile.

Viteza de răcire și viteza de evaporare. In timpul cristalizării normale se crează în jurul cristalului, suprafețe de egală concentrare, paralele cu fețele sale.

Perpendicular pe aceste suprafețe se îndreaptă liniile de difuziune a particulelor spre cristal.

Spre muchii și spre colțurile cristalului aceste linii sînt îndreptate oblic și convergent.

La cristalizare liniștită a soluției slab suprasaturate, cu gradientul de difuziune ($C_2 - C_o$) puțin important, rolul determinant al vitezei de cristalizare, după cum se vede, din ecuația $Vc = R (C_2 - C_o)$, îl are coeficientul de adsorbție care intră în compunerea constantei R.

Transportul de substanță prin difuziune se face în general foarte lent, fețele cu diferite orientări se dezvolta concomitent, vitezele lor diferite de creștere fiind echilibrate de aportul sporit de particule, provocat de convergența curenților de difuziune, spre muchii și spre colțuri.

Dezvoltarea fețelor care constituie trahtul cristalului se face predominant sub imperiul legilor geometrice.

In cazul unei subrăciri puternice sau a unei evaporări și deci suprasaturări puternice, rolul determinat al vitezei de cristalizare aparțin gradientului de difuziune ($C_2 - C_o$), a cărui creștere rapidă duce la accelerarea vitezei de transport prin curenții de difuziune.

Aportul sporit de substanță, determinat de convergența curenților de difuziune spre muchiile și spre colțurile cristalului, nu mai poate fi echilibrat în timp.

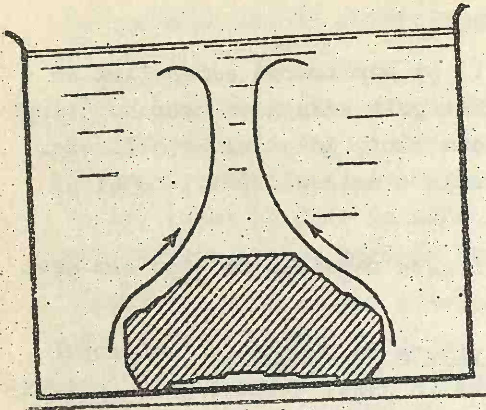


Fig. 423 a

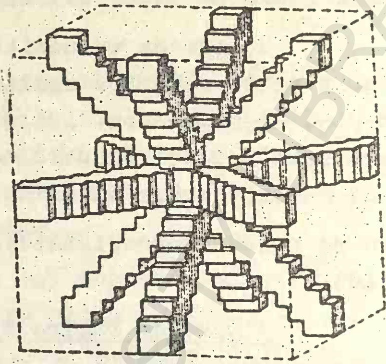


Fig. 423 c

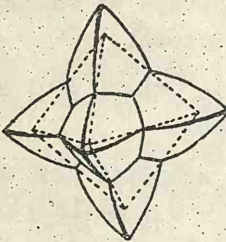


Fig. 423 b.

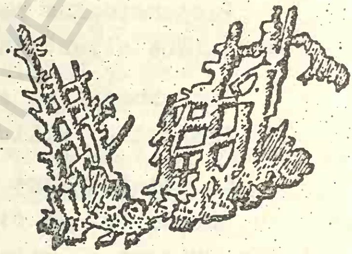
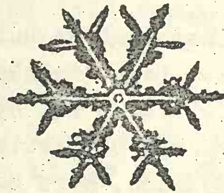


Fig. 425







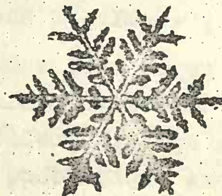


Fig. 424

Cristalele se dezvoltă exagerat în aceste direcţii şi astfel se produc forme cu feţe bombate, forme scheletice şi forme dendritice, cum sînt tremiile de sare (fig.423) formele stelare ale fulgilor de zăpadă (fig.424) sau dendritele de aur sau cupru nativ (fig.425).

Adaosul de substanţe străine, impurităţile. Introducerea unor substanţe străine în soluţie poate duce la obţinerea unor cristale cu habitus diferit de cel obţinut din soluţia pură.

Sînt cunoscute şi date ca asemenea exemple soluţiile apoase de clorură de sodiu şi alaun de potasiu.

Dacă în soluţia apoasă de NaCl, din care prin suprasaturare se formează cristale în formă de cub, se adaugă o cantitate de uree, încep să se formeze feţe de octaedru care se dezvoltă pe seama celor de cub, cu atît mai mult, cu cît se măreşte cantitatea de uree, pînă ce feţele de cub dispar cu totul.

Invers se întîmplă în cazul alaunului de potasiu. Acesta cristalizează din soluţia apoasă sub formă de octaedri. Dacă în soluţie de adaugă o cantitate de amoniac, se vor dezvolta feţele de cub, cu atît mai mult, cu cît cantitatea de amoniac va fi mai mare.

Aceste modificări de habitus se explică uneori prin acţiunea unor ioni ai substanţelor străine adăugate, asupra unor ioni ai substanţei din soluţie şi blocarea anumitor legături care recepţionau particulele pe anumite direcţii, modificînd viteza relativă de cristalizare pe diferitele feţe de cristal.

3.5. Teorii bazate pe energia structurii atomice şi ionice a păturilor superficiale ale cristalelor

Deşi s-au dezvoltat mult şi s-au verificat experimental în multe privinţe, totuşi, teoriile bazate pe difuziune ne-au putut explica unele laturi importante ale cristalizării.

In aceste teorii s-a dezvoltat şi aprofundat cu prioritate procesul de difuziune şi rolul său în transportul particulelor care alimentează creşterea cristalului. Procesul in-

tim de atragere şi fixare a particulelor pe suprafaţa cristalului şi încadrarea lor în ordinea reticulară, reprezentat aici doar printr-un coeficient global (K), a fost dezvoltat de teorii mai noi, bazate pe structura atomică şi ionică.

In primul rînd W.Kossel şi apoi I.N.Stranski au dezvoltat aceste idei în teoria cinetică moleculară a creşterii cristalelor.

La baza teoriei stau procesele energetice care se desfăşoară între particulele din soluţie şi particulele de la suprafaţa cristalului în creştere.

Se consideră că particulele din reţea, respectiv de la suprafaţa cristalului, au o anumită energie potenţială care depinde, la cristalele ionice, de legăturile electrostatice coordinative rămase disponibile după situarea particulelor în anumite poziţii din reţea şi celelalte forţe de legătură din reţelele atomice.

Creşterea cristalului se realizează prin legarea particulelor din soluţie cu particulele din cristal. La legarea unei particule cu cristalul se eliberează o anumită cantitate de energie care a fost numită de Kossel pas energetic.

Prin repetarea periodică la infinit a acestor paşi energetici, cu adăugarea succesivă a particulelor din soluţie la reţea, se formează treptat şiruri reticulare, plane reticulare şi apoi corpuri reticulare tridimensionale.

Cu cît se vor efectua mai multe legături cu particulele cristalului, deci cu cît energia eliberată va fi mai mare şi cu cît vor rămîne mai puţine legături libere în sistem, cu atît procesul de legare a unei particule la cristal se va repeta mai frecvent.

a. Creşterea cristalelor ionice

Considerînd un cristal ionic de clorură de sodiu, a cărui formă cubică este cea mai simplă, se apreciază că depunerea particulelor pe o faţă a cristalului în creştere se face în trei etape.

In prima etapă, pe faţa de cristal se depune o particulă;

în a doua etapă se adaugă o serie de particule care completează un şir reticular; în a treia etapă se formează alături alt şir reticular.

Operaţia se repetă periodic pînă cînd se completează stratul care constituie acum faţa cristalului (fig.426, 1,2,3,).

Considerînd depunerea unei particule în continuarea unui şir reticular care completează noul plan reticular (poz.3) Kossel îi desface pasul energetic de legare cu particulele de semn contrar, (φ_0) în trei componente: una pe direcţia de creştere paralelă (φ''') şi două pe cele două direcţii perpendiculare de creştere tangenţială (φ' şi φ''), astfel că pasul energetic $\varphi_0 = \varphi' + \varphi'' + \varphi'''$ (fig.427).

Pentru fixarea unei particule izolate pe suprafaţa cristalului (poz.1) se eliberează deci numai o fracţiune de energie φ''', corespunzătoare legăturii pe verticală, singura ca care se realizează.

La adăugarea unei particule pentru formarea unui nou şir reticular pe faţa de cristal, se eliberează, pe lîngă energia corespunzătoare legăturii pe verticală şi fracţiunea φ'' de legătură cu muchia planului început (poz. 2).

In fine, pentru aşezarea unei particule în continuarea noului şir, deja început, se eliberează atît fracţiunile de energie φ''' şi φ'' corespunzătoare începutului de şir nou, cît şi fracţiunea φ', corespunzătoare legăturii cu particula anterioară a şirului (poz.3), deci se eliberează energia totală $\varphi_0 = \varphi' + \varphi'' + \varphi'''$ corespunzătoare unui pas energetic.

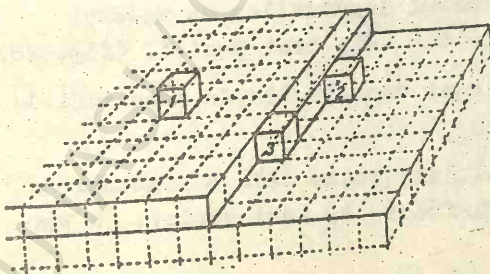
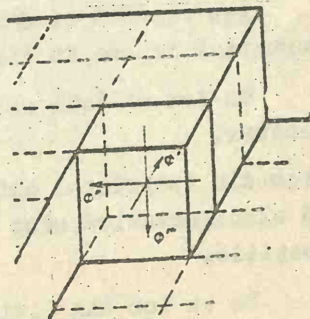


Fig.426.


Fig.427.

Pe baza legii lui Coulomb, în funcţie de potenţialul electrostatic al şirului reticularm s-a calculat energia de legătură corespunzătoare fiecărei component şi s-a găsit:

$$\varphi'_{(100)} = 0,6932; \quad \varphi''_{(100)} = 0,1144; \quad \varphi'''_{(100)} = 0,0662$$

La fixarea unei particule izolate pentru începerea unei feţe noi (poz.1) se eliberează deci numai energia corespunzătoare componentei $\varphi''' = 0,0662$; pentru fixarea unei particule la începerea unui nou şir reticular (poz.2) se eliberează energia corespunzătoare componentelor φ'' şi $\varphi''' = 0,1806$, iar la aşezarea particulei în continuarea unui şir reticular pe lîngă muchia planului reticular în creştere (poz.3) se eliberează energia totală, corespunzătoare pasului energetic, deci $\varphi_0 = \varphi' + \varphi'' + \varphi''' = 0,8738$.

Inceputul unui nou plan reticular se va petrece relativ mai rar din cauză că se produce cu eliberarea celei mai mici cantităţi de energie. Continuarea planului reticular se face însă, după aceea, din ce în ce mai repede.

Creşterea paralelă (după normala la faţă) a crsitalului se face mult mai încet decît creşterea tangenţială care se face relativ foarte repede.

Din calcul rezultă că pasul energetic pentru depunerea pe mijlocul unei feţe este 0,066, pentru depunerea pe muchii este 0,090, iar pentru colţuri 0,247.

Locul cel mai probabil pentru începerea unei noi feţe de cristal trebuie să fie cel pentru care pasul energetic este mai mare, adică colţurile.

Aşa rezultă şi din numărul legăturilor de valenţă electrostatică libere în fiecare din cele trei poziţii (fig.428).

Un ion al NaCl este legat coordinativ de şase ioni de semn contrar.

La un ion din interiorul cristalului, toate cele 6 legături de valenţă electrostatică sînt satisfăcute de ioni vecini, în toate direcţiile.

La un ion din ultimul strat, de la suprafaţa cristalului, o asemenea legătură, cea exterioară, este liberă.

La un ion situat pe muchia cristalului sînt două legături libere, iar la un ion din colţul cristalului trei.

b. Creşterea cristalelor atomice

În cazul cristalelor atomice, unde forţele de legătură nu mai sînt de natură electrostatică, pasul energetic al particulei ce se depune din soluţie este caracterizat de numărul de atomi care-i devin vecini în cristal şi de distanţa la care aceştia sînt situaţi.

Folosind pentru interpretarea desfăşurării procesului tot un cristal în forma de cub, ţinînd seama de faptul că forţa de atracţie scade cu distanţa şi luînd în consideraţie numai atomii vecini, care exercită cea mai mare parte din această forţă, se ajunge la concluzia că depunerea particulelor pe cristal urmează, în cazul cristalelor atomice, un drum invers decît în cazul cristalelor ionice.

Atomii care înconjoară particula depusă vor fi învecinaţi cu aceasta pe trei direcţii: pe direcţia muchii cubului, pe direcţia diagonalei feţei de cub şi pe direcţia diagonalei spaţiale a cubului.

Considerînd distanţa interatomică pe direcţia muchii egale cu d, distanţa interatomică după direcţia diagonalei feţei va fi $d\sqrt{2}$, iar după direcţia diagonalei cubului, $d\sqrt{3}$.

Forţa de atracţie, invers proporţională cu distanţa, va fi direct proporţională cu numărul de particule astfel învecinate pe diferitele direcţii.

Pasul energetic va fi egal cu suma forţelor de atracţie care acţionează pe cele trei direcţii.

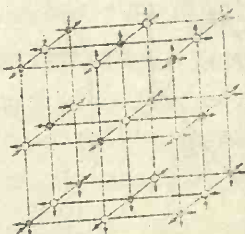


Fig. 428.

Numărul atomilor vecini care determină pasul energetic al particulei, situaţi la distanţele corespunzătoare celor trei direcţii, va fi pentru fiecare poziţie de aşezare următorul:

Poziţia de depunere	Nr.de particule învecinate la distanţele d	d 2	d 3	
- pe colţuri	1	2	1	(fig.429)
- pe muchii	1	3	2	(fig.430)
- pe mijlocul feţei	1	4	4	(fig.431)

După cum se vede cel mai mare pas energetic corespunde depunerii particulei pe mijlocul feţei de cub.

Cu aceasta va începe creşterea planului reticular la cristalele atomice.

Si aici, ca şi în cazul creşterii cristalului ionic, viteza cea mai mare de creştere o va avea cristalul în etapa depunerii tangenţiale în poziţia (3), de continuare a şirului reticular de pe muchia planului nou, unde numărul atomilor vecini este şi mai mare: 3 la distanţa d, 6 la distanţa d $\sqrt{2}$ şi 4 la distanţa d $\sqrt{3}$ (fig.432).

Acest mod de creştere ar explica tremiile convexe care se observă pe feţele unor cristale atomice, în opoziţie cu tremiile concave ale clorurii de sodiu şi altor cristale ionice, la care construcţia unui plan reticular începe de la colţuri.

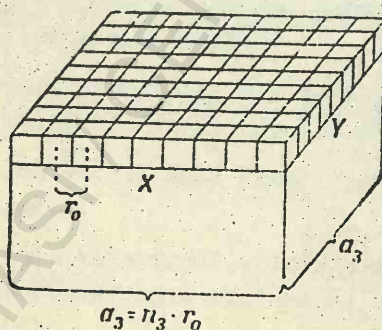


Fig.429

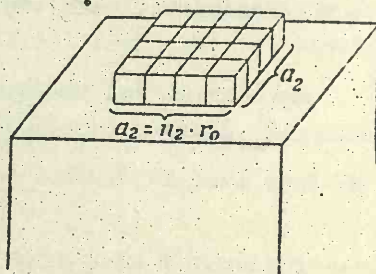


Fig.430

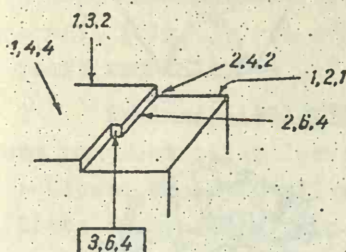


Fig.431

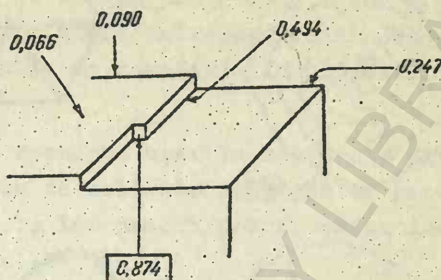


Fig.432

Ca şi teoriile care dezvoltă cu precădere aspectele fazei de difuziune, şi aceste teorii care pun accent deosebit pe faza atomoenergetică de depunere a particulelor pe cristal, folosesc o prezentare simplificată a procesului de cristalizare. In realitate mai ales în condiţii naturale, procesul este mult mai complex şi de aceea nici teoriile actuale nu elucidează încă pe deplin toate aspectele cristalizării.

3.6. Incluziuni în cristale

De multe ori în masa cristalelor se găsesc înglobate diferite substanţe străine. Acestea se numesc incluziuni.

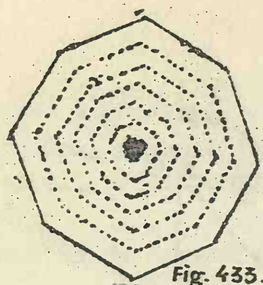
Incluziunile pot fi de origine primară, atunci cînd au fost cuprinse în masa cristanului în timpul creşterii sale şi de origine secundară, atunci cînd s-au produs în masa cristalului printr-o oarecare acţiune ulterioară, după ce cristalul era deja format.

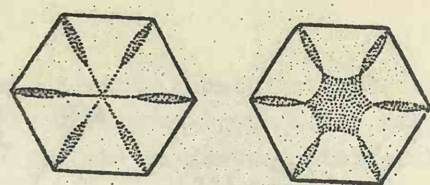
a. Incluziunile primare. In timpul creşterii rapide sînt de multe ori cuprinse în mod mecanic în masa cristalelor substanţe străine, care se găsesc atunci în mediul de cristalizare. Aceste incluziuni pot fi solide, lichide, gazoase sau complexe.

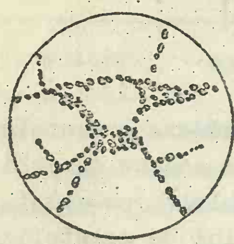
Incluziunile pot fi uneori atît de mari încît, la cristalele transparente, pot fi văzute cu ochiul liber, sau atît de mici încît să nu poată fi observate decît la microscop.

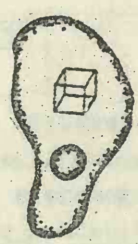
Uneori incluziunile sînt rare, alte ori însă pot fi extrem de numeroase.

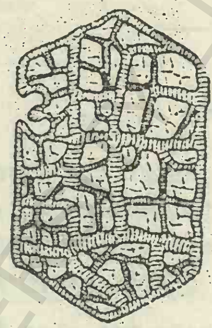
S-a evaluat, în unele cazuri, numărul lor la peste un milion pe centimetru cub.


Fig. 433.


Fig. 434


Fig. 435


Fig. 436.


Fig. 437

Atunci cînd incluziunile sînt foarte numeroase şi răspîndite în masa cristalului, produc tulburarea sau colorarea şi opacitatea acestuia.

-Incluziunile solide pot fi amorfe sau cristalizate.

Amorfe sînt incluziunile de sticlă vulcanică ce se întîlnesc în cristalele mineralelor din lavele care s-au solidificat brusc.

Incluziunile cristaline care se întîlnesc în mineralele rocilor magmatice, arată prin conturul propriu pe care şi-l păstrează că erau deja formate în timpul cristalizării mineralelor respective şi dau prin aceasta posibilitatea să se stabilească ordinea de cristalizare a mineralelor din magma respectivă.

De multe ori aceste incluziuni sînt distribuite la întîmplare în toată masa cristalului, dar uneori prezintă o distribuţie zonară sau simetrică după diferite direcţii.

O asemenea distribuţie au incluziunile cristaline dispuse dupa zone concentrice în cristalele tetragontrioctaedrice de leucit (fig.433) şi incluziunile de hematită din cristalele de cuarţ roş (fig.434).

Incluziunile solide se recunosc uşor la microscop din cauza proprietăţilor lor diferite de cele ale cristalului gazdă (culoare, relief, clivaj etc.), iar uneori pot fi chiar identificate după aceste proprietăţi.

Tot astfel sînt orientate incluziunile de rutil care apar sub formă aciculară, ca sagenit, în cristalele de biotit.

-<u>Incluziunile lichide şi gazoase</u> se întîlnesc în mineralele rocilor eruptive formate în condiţii de temperatură şi presiune mare, care nu au proprietatea de clivaj sau au un clivaj cu totul imperfect, cum sînt cristalele de cuarţ şi alte minerale.

In schimb la feldspatul,bogat în urme de clivaj, care au permis eliminarea lor, asemenea incluziuni lipsesc în general.

Uneori incluziunile lichide şi gazoase din cristalele de cuarţ, avînd dimensiuni mari, se văd cu ochiul liber ca libele, în care bula de gaz se mişcă necontenit (fig.435).

De obicei însă aceste incluziuni pot fi văzute numai la microscop şi sînt deosebit de abundente. Atunci ele dau cuarţului culoarea alb lăptoasă şi-l fac opac.

Incluziunile lichide şi gazoase sînt uşor recunoscute datorită conturului net pe care-l capătă din cauza indicelui de refracţie mult mai mic decît al cristalului gazdă.

Incluziunile lichide sînt constituite mai ales din apă, CO_2 lichid şi diferite soluţii de NaCl, $CaSO_4$ etc.
La analiza chimică a incluziunilor dintr-un cristal de cuarţ s-a găsit 98,33% CO_2,1,67% N, urme de $SH_2SO_2NH_3$,H_2O, compuşi de F, de Cl etc.

In mineralele formate la temperaturi şi presiuni coborîte se pot găsi incluziuni gazoase şi în cristale cu clivaj foarte bun.

Aşa este "sarea plesnitoare" de la Slănic Prahova" care la solvire în apă degajă mari cantităţi de gaze. N.Costochescu, fost profesor de chimie anorganică la Universitatea din Iaşi, a analizat aceste gaze şi a găsit un conţinut de 110,68 cmc. gaz la Kg., constînd, în cea mai mare parte din metan, etan, oxigen, hidrocarburi nesaturate, puţin CO_2 etc.

Prin încălzire, incluziunile formate din 2 sau 3 faze, se omogenizează. Astfel, în cazul unei incluziuni cu cristale de NaCl. soluţie şi gaze (fig.436), la încălzire treptată, se solvă mai întîi cristalul în lichid şi apoi bula de gaz, incluziunea devenind omogenă. Cavitatea se umple cu soluţie.

La o încălzire prea puternică, din cauza presiunii care se crează, cristalul decrepită.

Mai întîi, omogenizarea incluziunilor fluide, apoi decrepitarea, au fost aplicate în geotermometrie, în determinarea condiţiilor de temperatură şi presiune în care s-au format minerale cu asemenea incluziuni.

Folosirea incluziunilor fluide ca termometru geologic se bazează pe ideea că la formarea mineralului au fost incluse în masa sa lichidă cu temperatura şi presiunea mediului de formare.
După aceea, în urma răcirii, lichidul îşi micşorează volumul eliberînd o cantitate din ce în ce mai mare de vapori sau gaz, precum şi excesul de substanţă aflată eventual în soluţie.

Pentru omogenizare, cristalul trebuie adus în condiţiile de temperatură şi presiune de la formarea sa.

La noi în ţară cercetările geotermometrice au fost introduse de acad.Mircea Savul, fost profesor de Mineralogie la Universitatea din Iaşi, care le-a aplicat împreună cu colaboratorii săi la studiul unor formaţiuni şi zăcăminte de minerale utile, contribuind la clarificarea genezei lor.

Autorul prezentului curs, împreună cu colaboratorii, au extins folosirea metodei geotermometrice în elucidarea desfăşurării proceselor geochimice de concentrare a unor elemente rare în zăcămintele de minereuri.

In această concepţie, metoda poate prezenta o deosebită importanţă practică prin aplicarea ei în explorarea şi în extinderea exploatării zăcămintelor de minereuri.

b. Incluziunile secundare sau tardive se datoresc de multe ori cicatrizării fisurilor din cristal. Materialul solid străin care umple aceste fisuri poate include la rîndul său lichide sau gaze din soluţia care le-a generat. La încălzire, bulele de gaz din picăturile lichidului dispar mai devreme decît cele din incluziunile primare.

Alte ori incluziunile secundare provin din alterarea mineralului însuşi. Aşa se formează lamele microscopice de mica sau caolin în cristalele de ortoză. La început ele se produc pe planele de clivaj iar apoi se dezvoltă în toată masa cristalului.

De asemenea, prin alterarea olivinei, pe fisurile fine ale mineralului cresc cristale de serpentină, care umplu plesniturile din ce în ce mai largi ale cristalului (fig.437).

Si incluziunile secundare, prin natura şi modul lor de răspîndire în cristal, dau indicaţii asupra evoluţiei procesului geochimic

3.7. Neregularităţi structurale şi morfologice în creşterea cristalelor.

a. Defecte reticulare sau neregularităţi în reţeaua cristalelor reale se pot produce din mai multe cauze:

-Astfel, în jurul incluziunilor, dezvoltarea reţelei se poate să capete o altă orientare decît în restul cristalului.

-Prezenţa unor ioni străini, cu însuşiri diferite, chiar în unele noduri ale reţelei cristaline, poate provoca de asemenea deranjamente în structura reţelei. Astfel se întîmplă în cazul înlocuirii parţiale a Ca^{2+} cu Y^{3+} din reţeaua fluorinei, cînd, pentru compensarea sarcinii se mai introduc ioni suplimentari de F^{-} în golurile reţelei. In jurul ionilor de ytriu reţeaua este deformată.

-Tot aşa se pot produce discontinuităţi ulterioare în jurul atomilor radioactivi înglobaţi în reţea, atît ca urmare a dezintegrării lor, cît şi ca urmare a acţiunii particulelor emise asupra atomilor înconjurători din reţea.

-Alteori reţele începute în diferite centre de germinare se unesc prin înglobarea fragmentelor de reţea în creştere, şi continuă să se dezvolte împreună, mai departe numai pe marginile care n-au venit în contract. La racordarea acestor fragmente fiecare îşi păstrează însă orientarea ochiurilor de reţea a paralelipipezilor elementari pe care a avut-o în momentul întîlnirii.

Rezultă o structură mozaicată a cristalului (fig.438).

-Tot de această natură pot să fie şi defectele reticulare cunoscute sub denumirea de "oblicitate" a maclelor, cînd şirurile reticulare ale celor două părţi ale maclei de hemitropie nu se continuă simetric de-a parte şi de alta a planului de maclă.

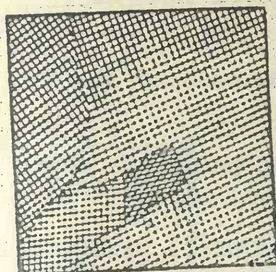
b. <u>Neregularităţile morfologice</u> sînt foarte frecvente la cristalele naturale.

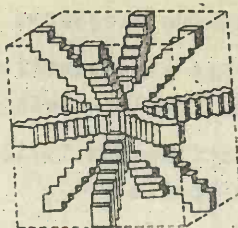
In ceea ce priveşte feţele cristalelor naturale cele mai frecvente neregularităţi constă din creşterea lor uneori stratificată, alteori cu striaţiuni caracteristice, ori din creşterea lor convexă sau concavă.

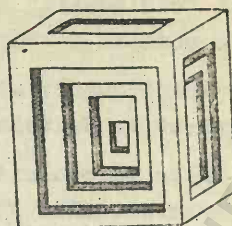
- S-a observat la microscop că în unele cazuri, la creşterea cristalelor din soluţii concentrate, pe feţele de cristal încep să se formeze de ex. începînd de la muchii, sau de la colţuri, pături noi de substanţă care înaintează cu tendinţa de a acoperi întreaga faţă. Indată însă ce acestea au început să se întindă, se pornesc din urmă alte pături care se acoper succesiv una pe alta, acoperind pînă la sfîrşit faţa de bază cu o faţă dezvoltată în trepte.

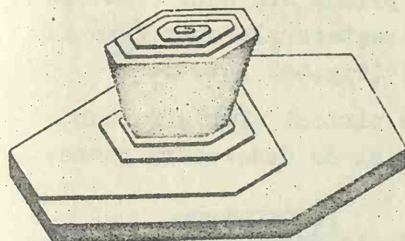
Aceste feţe care prezintă un mic unghi faţă de planul reticular normal de mare densitatea se numesc feţe vicinale.

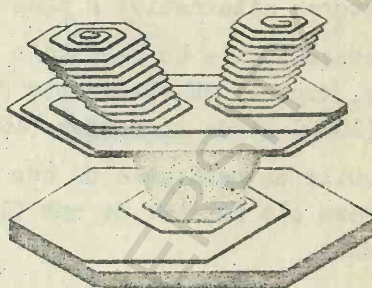
-Dacă se pornesc asemenea feţe de pe toate laturile feţei sau dinspre toate colţurile sale, se formează mai multe asemenea feţe vicinale pe faţa de bază, dînd cristalului o formă convexă.


Fig. 438


Fig. 439a


Fig. 439


Fig. 440.


Fig. 441

Aşa se întîmplă uneori în cazul fluorinei cînd feţe de cub sînt acoperite cu cîte patru feţe vicinale de tetrahexaedru care au o foarte uşoară înclinare faţă de vecinele lor care sînt plane reticulare de mare densitate, (100).

Unii din indicii feţelor vicinale vor fi neobişnuit de mari, de ex. în cazul fluorinei (40 1 0) sau în parametri a : 40 a : ∞ a, comparabil cu a : ∞ a : ∞ a ai feţei de cub.

-Alteori, ca în cazul calcitei, creşterea în trepte se începe de pe mijlocul reţei şi se dezvoltă ascendent spre laturile de romboedru. Rezultă un romboedru cu feţele concave.

Tot astfel din cauza creşterii în trepte ascendente de la mijlocul feţei spre laturi se formează cristale de NaCl scheletice, a caror feţe prezintă adîncituri (fig.439).

S-au observat că uneori pe feţele de carborundum, de cuarţ etc. aceste trepte se dezvoltă concentric în formă de spirală regulată sau cu contur poligonal (fig.440), iar alteori se formează două asemenea spirale de sens contrar, care pînă urmă se unesc (fig.441).

Se consideră că aceste creşteri în trepte ...

unor mici "dislocaţii" din reţea de diferite forme care sînt puncte de pornire a treptelor de creştere.

Mulţi autori atribuie şi curenţilor de concentrare un rol important în dezvoltarea feţelor vicinale.

Alte neregularităţi frecvent întîlnite pe feţele cristalelor naturale sînt striaţiunile.

S-a dovedit că aceste striaţiuni ordonate şi paralele rezultă din creşterea alternativă a unor începuturi de feţe diferite.

Astfel striaţiunile de pe feţele de prismă ale unor cristale de cuarţ, reprezintă alternanţe de creştere ale unor feţe de prizmă (10$\bar{1}$0) şi de romboedru (10$\bar{1}$1) (fig.442 a,b,c).

Striaţiunile de pe feţele de cub ale piritei sînt alternanţe de creştere ale feţelor de cub (100) şi de dodecaedru pentagonal (210).

Este interesant că striaţiunile de pe feţele vecine au direcţii perpendiculare astfel că pun în evidenţă simetria parahemiedrică a formei cu axe principale de ordinul doi ($3L^2$ $4L_6^3$ 3Π C), (fig.442 d).

<u>In ceea ce priveşte deformările poliedrelor cristaline</u>, rolul preponderent se atribuie tot curenţilor de concentraţie şi perturbărilor din curenţii de difuziune.

De multe ori aceste perturbaţii în condiţiile de creştere au ca rezultat schimbarea importantă a habitusului cristalelor.

Astfel alaunul, care în condiţii normale cristalizează în forme izometrice cu habitus octaedric, în condiţii nefavorabile se dezvoltă sub formă de cristale cu habitus tabular pseudohexagonal dacă octaedrii sînt aplatizaţi după o trigiră, sau habitus rombobipiramidal, dacă sînt aplatizaţi după o digiră.

In condiţiile cristalizării rapide, dezvoltarea accelerată şi excesiva în direcţia muchiilor sau colţurilor poate duce la formarea cristalelor scheletice.

In cazul dezvoltării libere într-un mediu omogen cu fluiditate mare se formează asemenea cristale simetrice,cum

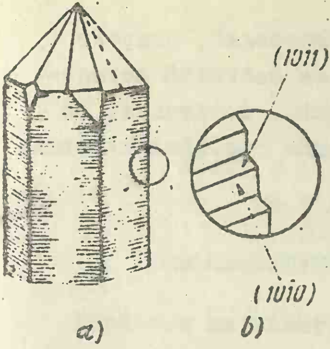


Fig.442

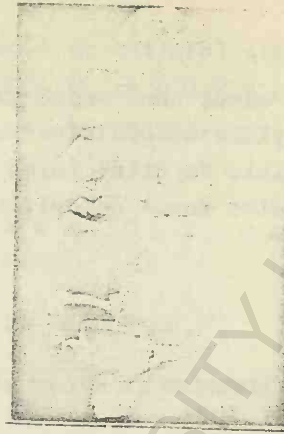


Fig.442 c

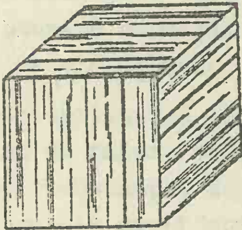


Fig. 442 d

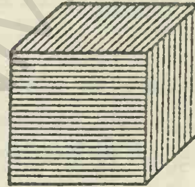


Fig. 442 e.



Fig.443 a

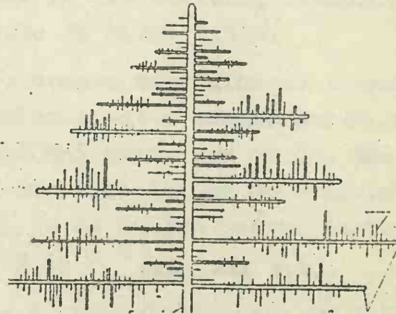


Fig. 443 b.

sînt steluţele fulgilor de zăpadă.

În cazul unui mediu viscos sau neomogen, braţele şi ramificaţiile cristalelor scheletice se dezvoltă neregulat, cristalele căpătînd forme arborescente, de frunze, de crenguţe, adică forme dendritice, filiforme etc. fără simetrie (fig.443).

C R I S T A L O G R A F I E.

4. CRISTALOGENEZA.

XVII. D I Z O L V A R E A C R I S T A L E L O R.

1. SOLUBILITATEA. CURBE DE DIZOLVARE.

După cum am văzut, o soluţie poate fi **saturată**, suprasaturată sau nesaturată.

Concentraţia substanţei solide solvite, într-o soluţie saturată, constituie solubilitatea substanţei şi reprezintă cantitatea maximă de substanţă care poate fi solvită în solventul respectiv, în anumite condiţii de temperatură şi presiune, adică în condiţii de echilibru.

Solubilitatea depinde de compoziţia substanţei care se dizolvă şi de natura solventului, iar pentru acelaşi solvent şi aceeaşi substanţă, depinde de temperatură şi în mai mică măsură (practic neglijabil), de presiune şi de alţi factori. Astfel, de ex. pentru acelaşi solvent, apa, la 20°C şi la presiune atmosferică, NaCl are o solubilitate de 26,39%, pe cînd $NaNO_3$ are o solubilitate de 46,8%.

Pentru aceeaşi substanţă NaCl, dar în alt solvent, alcoolul metilic, solubilitatea la 20°C este de numai 1,41%.

In general, solubilitatea creşte cu ridicarea temperaturii, dar la unele substanţe, solubilitatea creşte puţin cu temperatura pe cînd la altele mult mai mult. Aşa de ex. solubilitatea KNO_3 în apă la 20°C este de 24,1% iar la 60°C ajunge la 52,5%, pe cînd solubilitatea NaCl de la 26,39% pentru temperatura de 20°, ajunge doar la 27,07% la 60° **(fig.444 a,b)**.

Sînt şi unele substanţe a căror solubilitate cu ridicarea temperaturii, cum se întîmplă de ex. în cazul Na_2SO_4.

Solubilitatea substanţelor se reprezintă grafic prin curbe de solubilitate. Atunci cînd procesul decurge normal, adică în timpul solvirii nu se produc procese chimice sau alte

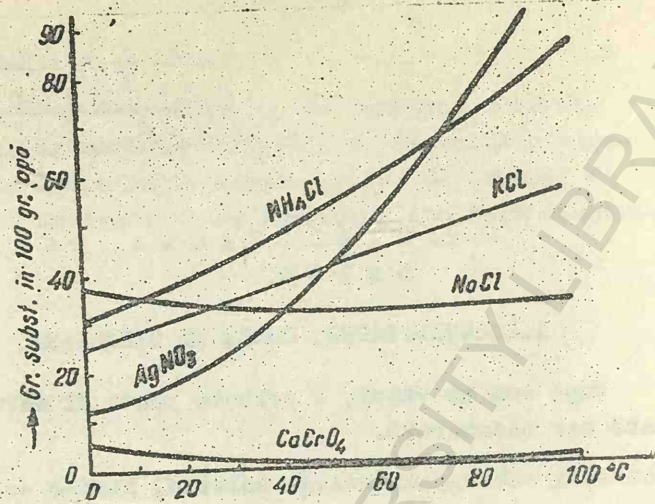


Fig. 444 a

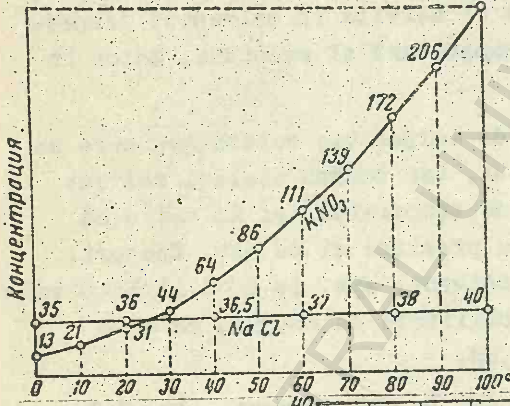


Fig. 444 b

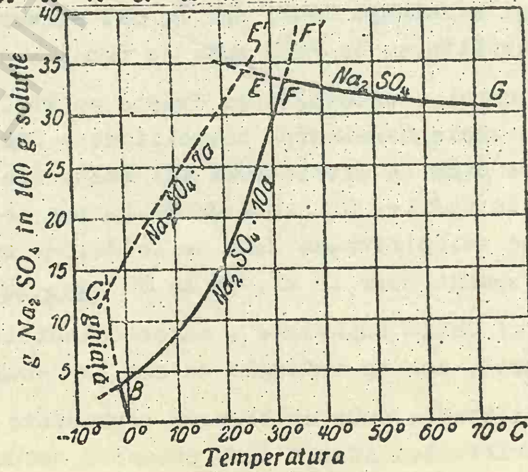


Fig. 445

fenomene secundare perturbatoare, curba de solubilitate este continuă şi fără inflexiuni, aşa cum sînt curbele de solubilitate ale celor două substanţe comparate mai sus (fig.444).

În cazul $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ solubilitatea creşte repede odată cu ridicarea temperaturii de la 4,5% cît este la 0^oC, la 16,1% la 20^o şi pînă la 33,2% la $32,38^oC$.

Pe acest parcurs curba de solubilitate are o aliură ascendentă cu panta mare.

La această temperatură curba sufere o inflexiune, îşi schimbă direcţia şi mai departe capătă o aliură descendentă (fig.445). Solubilitatea scade continuu pe măsură ce creşte temperatura.

S-a constatat că la $32,38^oC$, sulfatul de sodiu hidratat sufere brusc o schimbare structurală eliminînd cele zece molecule de apă din compoziţia sa şi transformîndu-se în sulfat de sodiu anhidru, Na_2SO_4.

Solubilitatea acestuia scade odată cu creşterea temperaturii. de la 33,2% cît era pe punctul de inflexiune, la 32,5% la 40^oC. la 30% la 90^oC şi tot aşa mai departe, pînă la temperatura critică cînd ajunge la zero.

Procesul este reversibil. Răcind soluţia cu temperatură mai mare de $32,38^oC$ în care s-au introdus 33,2 g Na_2SO_4, se constată că pînă la temperatura de $32,38^oC$ soluţia saturată stă în echilibru cu excesul cristalin de Na_2SO_4. La această temperatură toată cantitatea de Na_2SO_4 trece în soluţie care este acum saturată cu cele 33,2 g de substanţă.

Prin răcire mai departe, începe să se separe din nou şi din ce în ce mai abundent, precipitatul cristalin care se constată că este $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. La $32,38^oC$ sulfatul de sodiu se rehidratează.

Aşa dar nu este aici vorba de o curbă de solubilitate cu inflexiuni ci de două curbe de solubilitate normale, corespunzînd celor două forme structural deosebite ale sulfatului de sodiu.

Una, la care solubilitatea variază în modul cel mai obişnuit,

crescînd odată cu creşterea temperaturii după o curbă continuă,ascendentă de pantă mare, cealaltă, la care solubilitatea scade moderat odată cu creşterea temperaturii, după o curbă continuă descendentă.

2.SUPRASATURAREA SOLUTIILOR

Soluţia care conţine mai multă substanţă disolvată decît soluţia saturată pentru temperatura respectivă este o soluţie suprasaturată.

Dacă se răceşte repede soluţia saturată a unei substanţe a cărei solubilitate creşte cu temperatura, soluţia devine suprasaturată. Aşa se întîmplă de ex. cu o soluţie de KNO_3 cu concentraţia de saturaţie de 39,1 g% la 40°C cînd este răcită repede la 20°C,temperatură pentru care concentraţia de saturaţie este de numai 24,1 g%.

Soluţia suprasaturată are un exces de substanţă de 15 g% .

In mod analog cu ceea ce se întîmplă la subrăcirea topiturilor şi soluţia astfel suprasaturată poate fi păstrată ca atare, în această stare metastabilă, un timp îndelungat.

La amorsarea ei sub orice formă, excesul de substanţă se separă în stare cristalină, aşa cum am văzut la cristalizarea din soluţii.

3.DIZOLVAREA CRISTALELOR

Soluţia care conţine mai puţină substanţă decît cea corespunzătoare saturaţiei la temperatura respectivă este o soluţie nesaturată şi are tendinţa de a solvi mai departe substanţă, pînă la saturaţie.

3.1. Mecanismul disolvării

Procesul de disolvare a cristalelor decurge, în general, invers decît procesul de creştere a cristalelor din soluţiile suprasaturate.

Dacă un cristal ajunge în contact cu solventul, la suprafaţa sa se formează repede un strat îngust de soluţie saturată, din care moleculele disolvate trec treptat, prin difuziune, în masa solventului, pînă la omogenizarea şi saturarea

soluţiei sau, în cazul cînd acesta nu este suficient, pînă la dizolvarea lui totală.

Curentul de difuziune este aici centrifug, particulele se deplasează în sens invers decît la creşterea cristalului din soluţie suprasaturată, de la cristal spre periferie.

3.2. Viteza de dizolvare

Viteza de dizolvare $\frac{dc}{dt}$ este direct proporţională cu suprafaţa cristalului, respectiv, cu suprafaţa stratului saturat S şi cu gradientul de concentraţie al soluţiei (C_1-C_0), în care C_1 este concentraţia stratului de saturaţie iar Co concentraţia soluţiei nesaturate:

$$\frac{dc}{dt} = k\, S\, (C_1 - C_0)$$

Ca şi viteza de creştere, viteza de descreştere a cristalului este o proprietate vectorială discontinuă.

Direcţiile cu viteză de creştere mai mare sînt şi direcţii de descreştere cu viteză mai mare. De aceea la un cristal cubic de NaCl pus într-o soluţie nesaturată se vor distruge mai întîi colţurile şi muchiile care se vor rotunji treptat, pîna la urmă fiind înlocuite cu feţele virtuale care au dispărut în timpul creşterii.

3.3. Forme de dizolvare.

La o desfăşurare ideală a procesului se va trece de la forma echilibrată, înapoi la forme intermediare poliedrice, mai complexe din prima fază de creştere. Formele astfel rezultate se numesc forme de dizolvare.

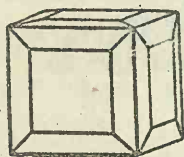
Ca şi în cazul creşterii, habitusul formelor de dizolvare depinde de mediul de dizolvare şi de gradul de dizolvare la care s-a ajuns.

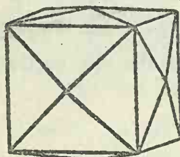
Astfel, la un cub de NaCl pus într-o soluţie nesaturată de sare cu adaos de 5% uree, se vor dezvolta treptat feţele de tetrahexaedru (fig.446) prin dizolvarea muchiilor de cub, iar apoi şi feţele de tetragontrioctaedru, prin dizolvarea colţurilor de cub (fig.447).

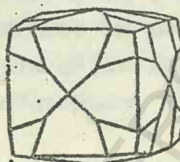
Dacă dizolvarea este dusă mai departe, forma se îmbracă numai cu fețe de tetragontrioctaedru (fig.448).

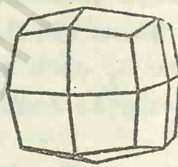
In acelaşi mod, prin dizolvarea unei sfere de calcită cu HNO_3 concentrat se ajunge la forma de bipiramidă hexagonală, iar prin dizolvarea cu HCL, la forma de romboedru.

Indiferent însă de reactivul întrebuințat, formele rezultate vor avea simetria aceeaşi clase.


Fig.446(a)


Fig.446(b)


Fig.447(c)


Fig.447(d)

3.4.Simetria creşterii şi dizolvării.

S-a constatat că viteza de creştere a fețelor virtuale este mai mare decît viteza lor de creştere. Aceasta face ca, pentru acelaşi stadiu, formele de dizolvare să fie diferite de cele de creştere.

Se naşte întrebarea, dacă se mai poate menține afirmația că descreşterea este inversul creşterii, că cele două fenomene care decurg în sens contrar sînt simetrice şi, în cazul cînd sînt, cum s-ar putea explica inegalitatea dintre vitezele lor.

Următoarea experientă a dat posibilitatea să se lămurească această problemă:

Un cristal de alaun de potasiu, prin creştere, capătă un habitus octaedric, avînd în plus fețe mai puțin dezvoltate de dodecaedru romboidal şi de cub.

Dacă se face într-un asemenea cristal o cavitate cilindrică şi cu ajutorul unui tub şi a unei trompe se face să circule prin cavitate un curent rapid de soluție uşor nesaturată de alaun cavitatea se măreşte prin dizolvare şi după cîtva timp capătă un profil negativ al trahtului de creştere(fig. 449).

se constată acum că viteza de descreştere concavă este egală cu viteza de creştere convexă pe aceeaşi direcţie.

Creşterea şi descreşterea cristalelor sînt, aşa dar, două fenomene simetrice.

Se poate însă trage concluzia că atît creşterea cît şi descreşterea sînt proprietăţi vectoriale polare.

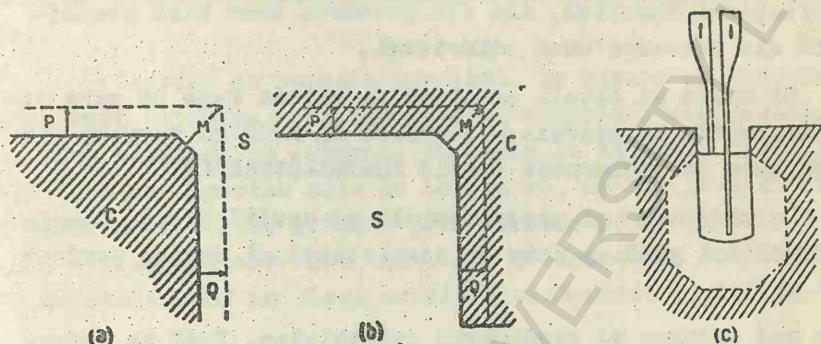


Fig. 449.

Pe aceeaşi direcţie fiecare din aceste proprietăţi se manifestă cu intensităţi diferite în cele două sensuri opuse opuse.

Contrat fenomenului de creştere, care este exoterm, dizolvarea se face cu consum de caldură, este un proces endoterm.
In ecuaţia vitezei de dizolvare factorul energetic a fost cuprins on constanta k.

Si la solvire energia corespunzătoare procesului elementar variază cu direcţiunea.

Pe baza teoriei cinetice - moleculare s-a calculat că pentru îndepărtarea unui ion de la un colţ al cubului de NaCl energia este de 1,3459 pentru îndepărtarea unui ion de pe o muche a cubului este de 1,5910 şi pentru smulgerea unui ion de pe o faţă de cub este 1,6814.

După cum se vede pasul energetic este aici diferit, cu valorile pentru cele trei poziţii în ordine inversă de mărime şi, bine-nţele de semn contrar (-).

4. FIGURI DE COROZIUNE

Fenomenele de creştere şi dizolvare duc la forme geometrice perfecte, cu feţe perfect plane şi se desfăşoară după regulile stabilite, numai în condiţii ideale.

In realitate, de multe ori, feţele cristalului prezintă imperfecţiuni constînd, fie din prezenţa unor mici proeminenţe fie din prezenţa unor adîncituri.

Si unele şi altele prezintă de obicei feţe de mare viteză, comparabile cu planele reticulare în curs de formare din figura cu care am argumentat teoria KOSSEL-STRANSKI.

La creştere şi proeminenţele şi cavităţile se completează tangenţial pînă ce faţa se completează şi devine perfect plană.

In acest mod decurge şi vindecarea cristalelor. Dacă se introduce în soluţia suprasaturată un fragment rupt dintr-un cristal, se constată creşterea lui cu viteză mai mare pe planele de ruptură şi se produse completarea sau vindecarea lui pînă la forma cristalografică corespunzătoare întreagă.

La dizolvare, proeminenţele capătă mai întîi un contur geometric şi apoi continuă să se micşoreze pînă dispar, faţa pe care erau ridicate rămînînd perfect plană.

Dacă feţe cu adîncituri se tratează cu solvenţi, atunci muchiile cavităţilor vor fi mai puternic atacate, vor dispare şi vor fi înlocuite cu feţe rapide.

Cavităţile se vor lărgi treptat şi vor căpăta mai întîi forme regulate, simetrice.

Dacă se va continua dizolvarea, aceste cavitaţi vor interfera, se vor uni şi vor cuprinde toată faţa cristalului care, prin eliminarea treptată a materialului din pereţii cavităţilor va deveni perfect plană.

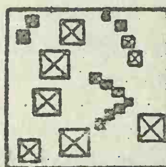
Ridicăturile şi cavitaţile corodate, care la început au căpătat forme simetrice, se numesc figuri de coroziune.

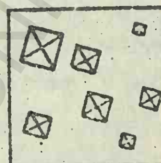
Forma figurilor de coroziune variază, la acelaşi cristal, după natura şi concentrarea solventului şi după temperatura la care se face solvirea, dar simetria şi orientarea lor pe aceeaşi faţă şi pe toate feţele similare rămîne neschimbată.

Aranjamentul figurilor de coroziune pe aceleaşi feţe reflectă simetria clasei din care face parte cristalul.

Astfel pe feţele unui cub de NaCl, prin solvire cu vapori de apă, se formează figuri de coroziune de forma unor piramide tetragonale cu vîrful în jos, ale căror laturi de baza sînt paralele cu feţele de cub. Faţa, în întregime, cu figurile confirmă simetria clasei planaxiale a sistemului cubic (fig. 450).

Clorura de potasiu prezintă, pe feţele de cub, tot adîncituri piramidale de simetrie tetragirică, dar acestea nu mai sînt aranjate cu laturile paralele la laturile feţei de cub. Faţa cu figurile sale de coroziune, nu mai prezintă nici un plan de simetrie, arătînd prin aceasta că este vorba de o clasă meriedrică care are numai axe de simetrie. Intr-adevăr KCl cristalizează în clasa axială a sistemului cubic(fig.451).


Fig.450


Fig.451

Figurile de coroziune dau posibilitatea să deosebim clasa de simetrie diferită a unor substanţe care prezintă cristale cu aceeaşi formă aşa cum a fost în cazul cuburilor de NaCl şi KCl, ştiut fiind că pentru o faţă cu normala în L^4, cubul se găseşte în toate clasele sistemului.

Prin tratarea cu HF a unei feţe de mică albă, care prezintă în general, o formă hexagonală, rezultă figuri de coroziune în formă de hexagon neregulat (fig.452), care indică simetria clasei prizmatice din sistemul monoclinic.

Cuarţul prezintă, între altele, frecvent, forma compusă de prismă hexagonală cu bipiramidă hexagonală, care aparent are simetria clasei holoedrice a sistemului hexagonal. Atacînd cu HF, cîte două feţe consecutive de bipiramidă, de-o parte şi de alta a prismei se obţin două feluri de figuri de coroziune care

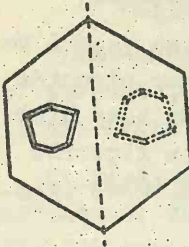






Fig.452 Fig.453.

alternează, atît la fețele alăturate din aceeași parte, cît și la fețele de sus și de jos ale bipiramidei.

Aceasta arată că nu este vorba de o bipiramidă hexagonală ci de doi romboedri ai căror fețe se repetă alternativ (fig.453).

Pe fețele de prismă rezultă figuri de coroziune care nu admit existența unor plane de simetrie, dar a căror orientare diferită se repetă alternativ la fețele vecine astfel că pun în evidență existența unor axe L^2 pe muchiile prismei.

Toate acestea dovedesc că cuarțul este cristalizat în clasa axială a sistemului trigonal și nici de cum în clasa planaxială a sistemului hexagonal, cum s-ar fi bănuit la prima vedere după aspectul general al formei.

Mai mult, după felul cum sînt așezate figurile pe două fețe alternative de prismă se poate stabili dacă este vorba de o formă dreaptă sau de-o formă stîngă.

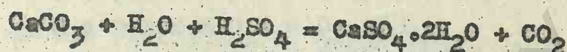
5. SUBSTITUTIA METASOMATICA SAU METASOMATOZA

Atunci cînd rocile sau mineralele deja formate ajung în contact cu soluții care le îmbibă ulterior, între substanțele din soluție și mineral . . agregatului mineral pot avea loc reacții chimice de substituție.

Mineralul vechi este înlocuit cu un nou mineral, care rezultă din reacție și care îi ocupă locul din agregat.

Acest proces de substituţie a mineralelor, prin reacţiile chimice de schimb, se numeşte metasomatoză.

In acest mod este, de exemplu, substituită calcita prin gips într-o rocă sau într-un minereu cu gangă de calcită, sub acţiunea soluţiilor apoase cu acid sulfuric.

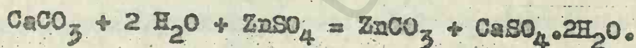


$$CaCO_3 + H_2O + H_2SO_4 = CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

Tot astfel o soluţie de $CuSO_4$ care spală un zăcămînt de minereu cu blendă poate substitui metasomatic blenda prin covelină.

$ZnS + CuSO_4 = CuS + ZnSO_4$, iar sulfatul de zinc, solubil, să fie transportat mai departe pînă cînd întîlneşte un alt mineral cu care soluţia să reacţioneze dînd minerale insolubile.

Aşa se poate substitui calcita din rocile sau minereurile întîlnite mai departe prin smithsonit şi gips.



$$CaCO_3 + 2\ H_2O + ZnSO_4 = ZnCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Mineralul nou format, substituent, se numeşte mineral metasomatic.

Dacă roca sau minereul este monomineral, substituţia poate fi integrală. Dacă însă, este vorba de o rocă sau de un minereu polimineral, atunci numai mineralul care reacţionează cu soluţia va fi substituit şi mineralul nou format îi va lua locul.

Se spune că, în acest caz, se produce o metasomatoză selectivă.

Dacă, aşa cum se întîmplă adesea, mineralul metasomatic cu o simetrie deosebită de a mineralului substituit, adoptă caracterele morfologice şi uneori şi structura internă a vechiului mineral, se spune că se produce o pseudomorfoză.

Aşa sînt pseudomorfozele de formă cubică ale limonitului ($HFeO_2$,aq), rombic bipiramidal, după pirită (S_2Fe).

XVIII.
F O R M E   D E   D E Z V O L T A R E
S I   C O N C R E S T E R E
A   C R I S T A L E L O R   N A T U R A L E.

Condițiile naturale de formare și creștere a cristalelor prezintă o mare varietate și complexitate. De aceea, formele singulare, monocristalele, mai ales în forma lor poliedrică ideală, se întîlnesc rar.

Mai frecvent se întîlnesc deformațiunile cristaline agregatele de cristale.

1. CRISTALELE UNICE SAU MONOCRISTALELE.

1.1. Caracterele morfologice regulate.

Caracterele morfologice regulate prezintă monocristalele care au avut condiții normale de creștere, cristalele care s-au dezvoltat cu încetul, într-un mediu omogen și izotrop, cu suficientă fluiditate și lipsit de influențe perturbatoare.

In asemenea condiții se pot dezvolta cristale cu forme simple, așa cum am văzut, cristale în forma finală echilibrată, sau, mai frecvent, cristale cu forme compuse din mai multe feluri de fețe, care alcătuiesc trahtul individului cristalin.

De obicei, dintre aceste forme simple componente, unele capătă o dezvoltare mai puternică, dînd cristalului aspectul dominant care constituie habitusul său specific, iar celelalte sînt mai slab dezvoltate.

Caracterul morfologic al cristalului este determinat de combinația de forme simple, de trahtul său și de formele componente ale căror fețe au o dezvoltare predominantă, adică de habitusul său specific.

La același mineral, asociația de forme simple care

îmbracă cristalul este, în general aceeaşi dar habitusul cristalelor sale poate fi foarte diferit.

Aşa se întîlnesc la alaun feţe (100),(111) şi (110) dar, după condiţiile de dezvoltare, cristalele pot avea habitus cubic (a) habitus octaedric (b), habitus rombododecaedric ca şi granatul (c) sau habitus cub - octaedric (d) aşa cum se vede din (fig.454).

Tot astfel pirita, în al cărei traht intră feţele (100), (210), (111)şi mai rar (110, 321 etc.) prezintă în mod frecvent un habitus cubic (a) sau de dodecaedru pentagonal (b) şi mai rar un habitus octaedric ... sau combinat (c) din octaedru şi dodecaedru pentagonal (fig.455).

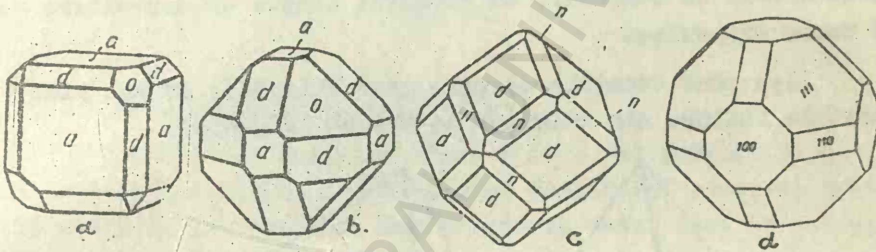


Fig.454

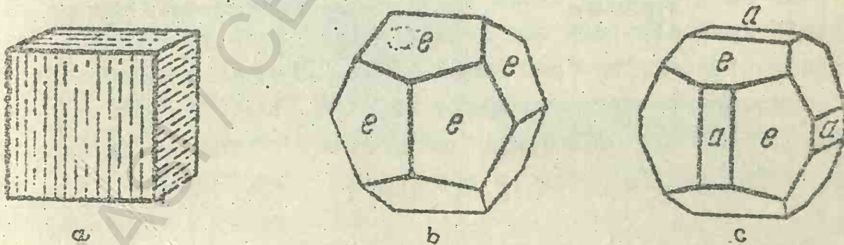


Fig.455

Variația habitusului la același mineral arată condiții diferite de formare și de aceea este uneori caracteristic pentru un anumit zăcămînt. De ex. pirita de la Fața Băii de lîngă Zlatna are habitus de dodecaedru pentagonal, cea de la Bucium Izbita lîngă Brad, habitus cubic,.

Mineralele care dau cristale cu diferite habitusuri cum sînt și cele prezentate mai sus se numesc minerale politipe.

Acestea se întîlnesc în modul cel mai frecvent,dar sînt și unele minerale care dau cristale cu putere mare de creștere totdeauna în aceeași direcție așa că au un habitus constant. Acestea se numesc minerale monotipe. Așa este spinelul care prezintă totdeauna un habitus octaedric (fig.456).

1.2.<u>Cristalele scheletice</u> care se formează uneori din cauza vitezei accelerate de creștere pe anumite direcțiuni (în general muchii și colțuri), în condiții libere de dezvoltare capătă forme simetrice.

Așa sînt tremiile de sare gemă (fig,457) și mai ales minunatele steluțe ale fulgilor de zăpadă (fig.458).

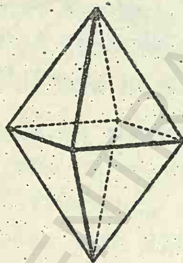


Fig.456 a

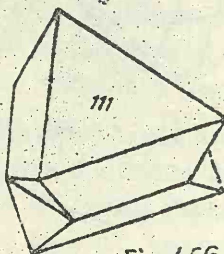


Fig. 456 b

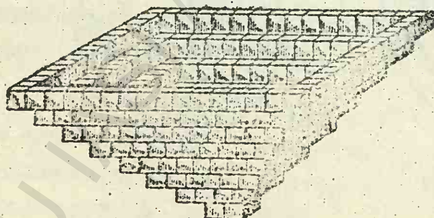


Fig. 457 a

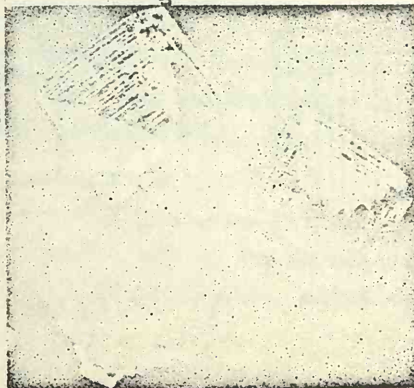


Fig. 457 b

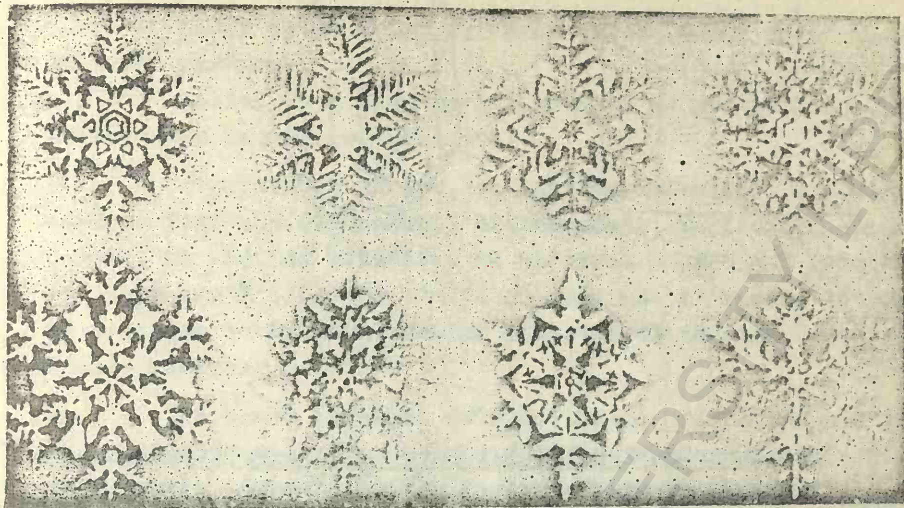


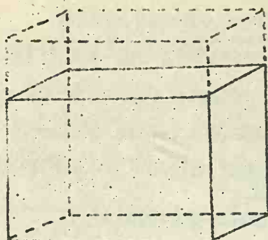
Fig. 458.

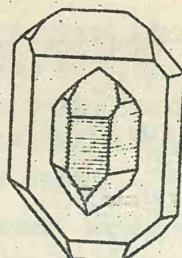
1.3. Deformaţiuni cristaline

Condiţiile naturale oferă foarte rar posibilitatea unei dezvoltări libere a cristalelor care să-şi păstreze nestirbită simetria lor proprie. Foarte adesea chiar dacă au posibilitatea să se dezvolte separat, monocristalele sînt împiedecate în creşterea lor pe unele din direcţiile similare şi ca urmare capătă anumite deformaţiuni care nu mai păstrează simetria formelor ideale.

Aşa de exemplu un cristal cubic de sare gemă care este împiedecat în dezvoltarea lui pe una din cele trei direcţii de creştere normală capătă forma unei prisme tetragonale cu $c < a$ (fig.459). Si invers, cristalele care în creşterea lor normală au habitus tetragonal prismatic, dacă sînt împiedecate în dezvoltarea lor după axa c, pot căpăta o formă pseudocubică ($a = b \approx c$).

In toate cazurile însă structura reticulară rămîne neschimbată, iar deplasarea feţelor se face strict cu respectarea legii constanţei unghiurilor.


Fig. 459 a


Fig. 459 b

1.4. Intr-un înţeles mai larg se foloseşte noţiunea de habitus pentru a exprima aspectul general pe care-l dă raportul de dezvoltare al cristalelor după cele trei direcţii (a,b,c).

Se deosebesc în felul acesta trei categorii de habitusuri:

a. Cristalele cu aceeaşi dezvoltare în toate cele trei direcţii, cum sînt în general cele din sistemul cubic, cum sînt cristalele romboedrice din seria calciţei etc. se spune că au un habitus izometric.

b. Cristalele care sînt mai dezvoltate în două direcţii se spune că au habitus tabular (cum sînt plăcile de baritină de la Baia Sprie), sau habitus lamelor (ca în cazul foiţelor subţiri de mică albă).

c. Cristalele care sînt alungite într-o singură direcţie se spune că au habitus columnar, cu formă de coloană, cum sînt uneori cristalele de cuarţ, habitus prismatic, ca în cazul amfibolilor cu feţele de prismă bine dezvoltate, habitus acicular, cînd prezintă forme subţiri şi rigide cu feţele de prismă foarte alungite, cum este cazul stibinei de la Baia Sprie sau habitus fibros, cînd cristalele subţiri şi foarte alungite nu mai au rigiditatea celor aciculare, seamănă cu nişte fire textile, cum este cazul asbestului din care se fac ţesuturi termoizolante.

şi, în acest înţeles, unele minerale pot prezenta habitusuri variate.

Astfel de ex. feldspatul potasic se prezintă în trei variante cu habitusuri diferite:

-varietatea adular, cu habitus izometric (fig.460 a), care se formează din soluţii hidrotermale, varietatea ortoză comună, cu habitus prismatic cu alunirea după axa Z (fig.460 b) sau după axa X (fig.460 c) care se formează în rocile intrusive şi sanidina cu habitus tabular (fig.460 d) care se formează în rocile efusive.

În acest înţeles, deformaţiunile cristaline pot îmbrăca habitusuri diferite de cele normale. Astfel cristale din sistemul cubic, izometric, pot căpăta habitusuri neizometrice, ca în cazul octaedrilor aplatizaţi după o axă L^3 care capătă habitus tabular sau cristale prismatice tetragonale împiedicate în creşterea lor după axa C care pot căpăta habitus izometric pseudocubic etc.

Hematita formată din soluţii hidrotermale, în condiţii normale de dezvoltare, prezintă un habitus izometric (romboedric) pe cînd hematita formată din exhalaţiile vulcanice, în condiţii deosebite de cristalizare, prezintă un habitus lamelar.

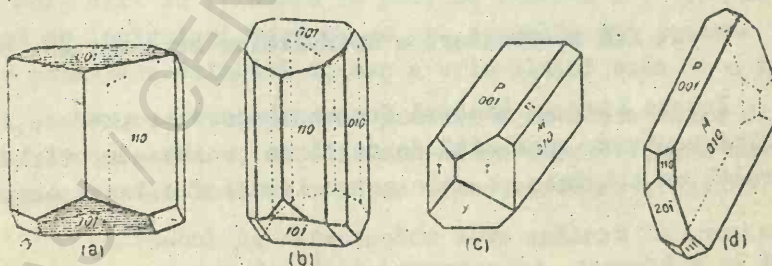


Fig.460

2. ASOCIATII DE CRISTALE DE ACELASI FEL

2.1. Ortotropismul.

Atunci cînd se produce cristalizarea pe pereţii unui vas, indivizii cristalini capătă o anumită orientare.

In cazul unei substanţe care cristalizează în forme alungite prismatice sau columnare fenomenul se desfăşoară în felul următor:

Mai întîi, pe pereţii vasului se produc centre cu concentrări diferite din care se formează germeni. Aceştia încep să crească sub formă de prisme perpendiculare pe peretele vasului sau cu diferite înclinări.

Prismele care sînt înclinate pe pereţii vasului se întîlnesc în creşterea lor cu alte prisme verticale sau înclinate şi sînt împiedecate de acestea să se dezvolte mai departe. Creşterea lor este mai întîi încetinită prin intrarea lor în zona de concentrare mai slabă din care s-a alimentat pînă atunci cristalul întîlnit.

Cristalele care cresc în direcţie perpendiculară pe pereţii vasului, neîntîlnind nici o piedică în calea lor, pot să se dezvolte liber mai departe, alimentîndu-se din soluţia omigen concentrată. In felul acesta se selecţionează dintre cristalele formate iniţial pe numeroasele centre de concentrare şi se dezvoltă în continuare numai cristalele perpendiculare pe pereţii vasului (fig.461 a,b). Aşa sînt concreşterile de $NaCl$ pe direcţiile [101] şi [111] (fig.461 c).

Acest fel de creştere a cristalelor se numeşte ortotropism.

Foarte bine se observă fenomenul care se produce, în cazul cînd topitura subrăcită de salol de pe lama de sticlă este amorsată cu cristale pe cele patru laturi ale lamei acoperitoare.

Privind la microscop, se observă că, imediat ce s-a produs amorsarea, începe cristalizarea topiturii, care progresează de la marginea lamelei către interior, cu cristalele perpendiculare pe marginile lamelei (fig.461 d).

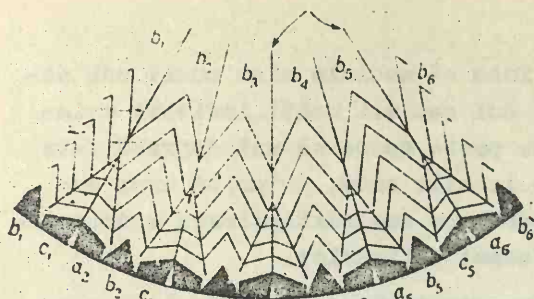
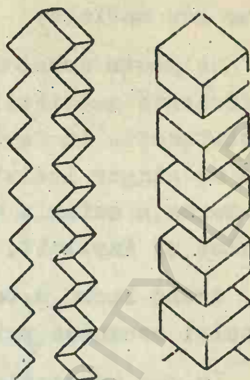
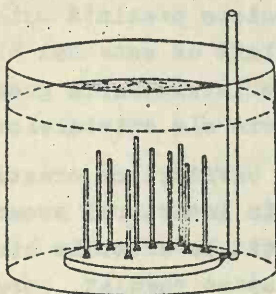
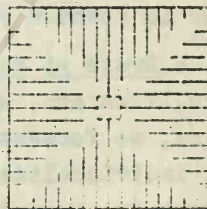


Fig. 461 a


Fig. 461 c


Fig. 461 b.


Fig. 461 d

Ortotropismul se produce adesea în cristalizarea topiturilor în vase închise, de ex. la solidificarea metalelor.

In creşterea lor, cristalele pot îngloba alte centre mai noi, care se formează în părţile interne ale vasului, sub formă de incluziuni care nu se pot dezvolta mai departe şi care au o orientare diferită de cea a cristalului care le-a înglobat.

Prin ortotropism se produce o selecţie între diferitele cristale care cresc, dezvoltîndu-se şi supravieţuind numai cristalele cele mai înalte, care au o creştere ortotropică.

Fenomenul de ortotropism este aplicat în anumite procedee de producere a monocristalelor.

2.2. Concreşteri regulate de cristale

In această categorie de asociaţii de cristale cele mai regulate sînt considerate concreşterile paralele şi concreşterile

simetrice sau maclele.

Se poate considera însă că maclele sînt numai sub aspect morfologic asociații de doi sau mai mulți indivizi cristalini distincți. In fapt, se poate spune că mai degrabă este vorba de un singur individ cristalin care, datorită unor acțiuni externe, a suferit o dedublare sau multiplicare a orientării rețelei și implicit, a formei poliedrice.

Acest lucru este demonstrat în mod evident de producerea maclei mecanice prin experiența lui Baumhauer.

Intr-o concepție sau alta, maclele prezintă oricum un caz aparte, complex, și de aceea am găsit că este mai bine să fie tratate în cadrul capitolului de cristalografie geometrică referitor la formele poliedrice complexe ale cristalelor.

a. Druze si geode. Pe pereții cavităților create prin disolvare, fisurare, sau alte cauze, în interiorul scoarței pămîntului, se formează adesea asociații de cristale bine dezvoltate, individualizate și uneori dispuse regulat, care constituie druzele și geodele.

Aceste cavitați pot avea dimensiuni foarte variate; de la mărimea porilor pînă la marimea unor adevărate grote. Si cristalele care le căptușesc pot avea dimensiuni mici, formînd așa numitele perii de ex., sau dimensiuni mari și foarte mari cum se întîlnesc la druzele de cuarț.

Cavitățile care au pereții căptușiți cu asemenea cristale constituie așa numitele geode (fig.462 a), iar grupările de cristale care le căptușesc constituie druzele (fig.462 b,c). De multe ori însă aceste noțiuni se confundă.

Concrescute după legea ortotropismului, agregatele de cristale au o dispoziție convergentă atunci cînd pereții geodei au formă concavă, dispoziție divergentă cînd porțiunea de perete pe care au crescut este convexă și dispoziție paralelă cînd crescute pe porțiuni drepte ale pereților.

Așa se formează frumoasele druze de cristal de stîncă în formă de pieptene, în formă de arici, de concreșteri paralele columnare etc. din Maramureș.



Fig. 462 a



Fig. 462 b.



Fig. 462 c.

b. Concresteri paralele

Formate în condițiile arătate, acestea sînt compuse din indivizi cristalini distincți și complet dezvoltați.

Crescute împreună, în aceleași condiții de ortotropism, cristalele vecine sînt în acest caz alipite după o față sau după o muchie astfel că toate fețele și toate muchiile lor analoge sînt paralele.

Prin muchiile și fețele nealipite și prin vîrfurile de concurență a unor muchii oblice față de direcțiile de alipire, cristalele asociate, își păstrează însă individualitatea proprie.

Asemenea concreșteri paralele de cristale sînt foarte răspîndite la minerale cu habétus prismatic, columnar etc., cum se întîlnesc la cuarț (fig. 463_1), sau la sarea gemă(463a ,b).

Tot concreșteri paralele pot fi recunoscute și la unele cristale scheletice arborescente sau dendritice, cum se întîlnesc adesea la aur și la alte metale native (fig.463 c).

c. Concresteri sferoidale de cristale

In medii omogene fin dispersate, de dimensiuni și uneori și de natură coloidală, cum sînt mîlurile, argilele etc. se formează concreșteri sau agregate radiare de cristale.

Pornite de obicei dintr-un centru de cristalizare, cristalele cu habitus acicular sau fibros se dezvoltă în mediul izotrop cu aceeași viteză în toate direcțiunile formînd un agregat mai mult sau mai puțin sferoidal care ar putea reprezenta plastic imaginea suprafeței înfășurătoare a vectorilor vitezei de creștere pe toate direcțiile.

Uneori concreșterile sferoidale ating un înalt grad de simetrie radiară ca în cazul concrețiunilor de fosforit (fig.464 a), marcasită,(464 b).

Oolitele. Alteori, concrețiuni sferice de argonit sau calcit compuse din pături concentrice cu structură fibroradiară, se formează din soluțiile apoase în jurul unor nuclee de cristalizare, Acestea se numesc oolite (fig.464 c,d,e).

CONCREȘTERI PARALELE

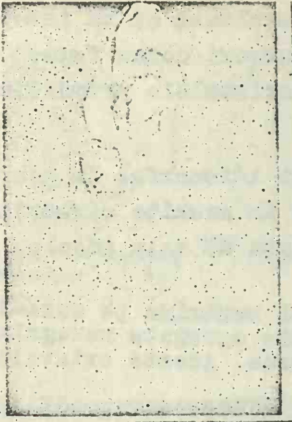


Fig. 463₁



Fig. 463₁

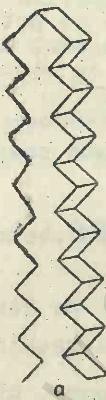




Fig. 463 a, b.



Fig. 463 c.

In cazul concreşterilor sferoidale procesul de cristalizare se desfăşoară în sens invers decît în cazul concreşterilor prin ortotropism de pe pereţii cavităţilor.

2.3. Agregate neregulate de cristale

Atunci cînd au drum liber de dezvoltare şi nu intervin factori perturbatori, cristalele capătă uneori chiar forme ideale, cum sînt cuburile de pirită sau cristalele prismatice perfecte de gips din unele argile.

Se spune că aceste cristale sînt idiomorfe. In geode cristalele se dezvoltă de asemenea liber în anumite direcţii, aşa cum am văzut, şi capătă forme apropiate de cele ideale. Acestea sînt cristale hipidiomorfe.

Alteori însă, din cauza spaţiului restrîns pe care-l umplu, cristalele ce se formează constituie agregate neregulate de cristale care nu mai au formă proprie. Aceste cristale sînt allotrimorfe sau xenomorfe.

Aşa cum se vede din schema cristalizării (fig.465 a), mai întîi se formează germenii de cristale (1), care cresc apoi în forme regulate atît cît le permite spaţiul (2). Mai departe cristalele caută să ocupe tot spaţiul liber, împiedecîndu-se unul pe altul în creşterea ulterioară (3), ceea ce duce la formarea agregatelor granulare (4).
După mărime, agregatele constituite din cristale care se pot vedea cu ochiul liber se spune că sînt fanerocristaline.

Agregatele constituite din cristale care se pot distinge numai cu ajutorul microscopului, se spune că sînt microcristaline, iar cele care nu se pot distinge nici cu microscopul obişnuit se spune că sînt criptocristaline.

După gradul de agregare se disting agregate compacte şi agregate afanitice.

După forma şi aranjarea cristalelor se deosebesc de asemenea mai multe feluri de agregate:

a.-agregate granulare, în care cristalele de formă neregulata concrescute compact sînt aproximativ izometrice (465 b).

b.-agregate bacilare, aciculare sau fibroase, cînd cristalele componente au forme alungite după o direcţiune (fig.465 c).

c.-agregate lamelare, foioase sau solzoase, cînd cristalele sînt dezvoltate pe două dimensiuni (fig.465 d).

d.-agregate arborescente, dendritice sau radiare, cînd sînt ramificate neregulat în spaţiu (fig.466).

CONCREȘTERI SFEROIDALE

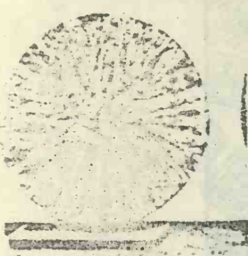




Fig. 464 a



Fig. 464 b

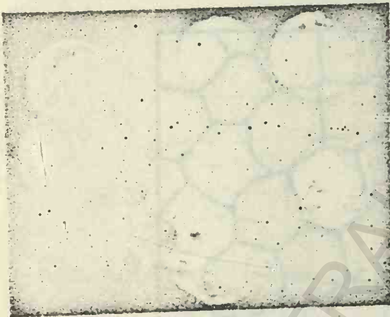


Fig. 464 c

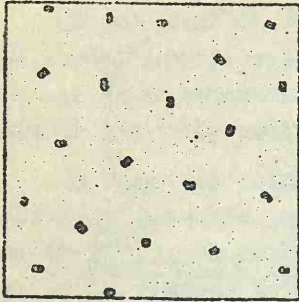


Fig. 464 d

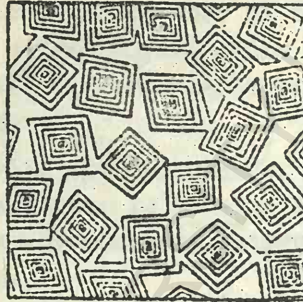


Fig. 464.

CRISTALIZAREA AGREGATELOR



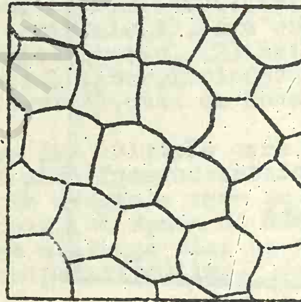
a_1



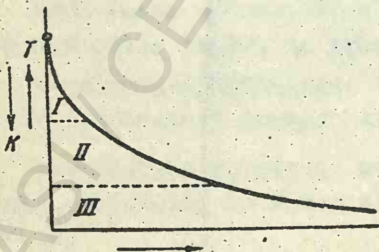
a_2

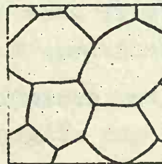


a_3



a_4





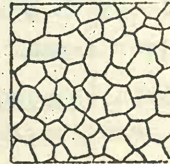


Fig.465 a

AGREGATE



Fig. 465b



Fig. 465 c

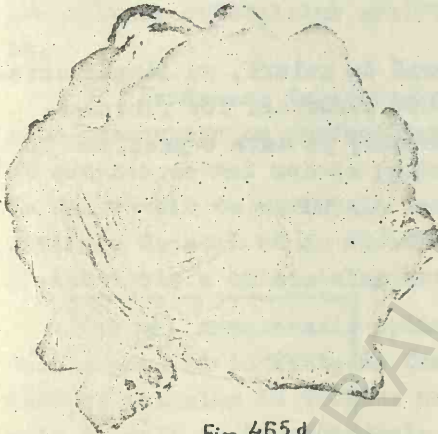


Fig. 465 d

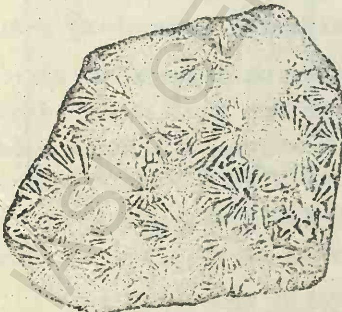


Fig. 466 a



Fig. 466 b

2.4. Concretiuni

Aceste formațiuni minerale care provin de obicei din cristalizarea gelurilor se întîlnesc ca și druzele în cavități.

Soluțiile coloidale circulînd încet ajung în spațiile libere unde suspensiile se depun și cresc cu timpul căpătînd diferite forme rotunjite sau de curgere, mamelonare, reniforme, stalactitice, stalagmitice etc.(fig.467).

Dimensiunile acestor formațiuni sînt foarte variate, ajungînd uneori la dimensiunile unor stîlpi puternici cum sînt stalactitele și stalagmitele care se unesc în peșteri.

Compoziția lor este de asemenea destul de variată: carbonați de calciu, hidroxizi de fier, hidroxizi de mangan, sulfați, sulfuri etc.

Depuse la început sub formă de geluri, cu timpul cristalizează ceea ce se recunoaște după structura lor fibroasă, radiară etc. mai fină sau mai grosieră, pe care o prezintă în secțiune.



Fig.467 a



Fig.467 b

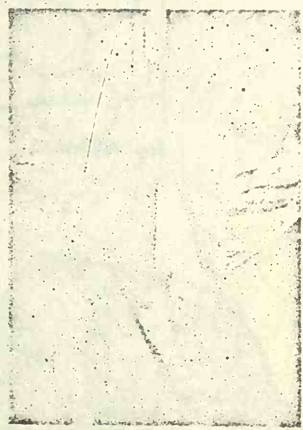


Fig.467 c

CRISTALOGRAFIE.

4. CRISTALOGENEZA.

XIX.

METODE PRACTICE DE OBŢINERE A CRISTALELOR UNICE.

Marea importanţă ştiinţifică şi practică pe care o are cultura cristalelor artificiale este astăzi bine cunoscută.

Numeroase laboratoare ale institutelor de cercetări sînt preocupate cu perfecţionarea metodelor, de-acum vechi, şi găsirea de noi metode pentru producerea acestor cristale. Nu mai vorbim de cerinţele cantitative, care au făcut ca în ultimele decenii să se creeze şi să se dezvolte mereu o întreagă industrie a cristalelor artificiale.

Tot mai numeroasele aplicaţii pe care le capătă monocristalele pure şi perfecte ca formă şi structură, în tehnica clasică şi mai ales în tehnica modernă, cer să se progreseze tot atît de mult şi în procedeele de producere a cristalelor cu anumite proprietăţi impuse.

Sînt numeroase procedee de laborator şi industriale pentru producerea monocristalelor artificiale.
In cele ce urmează nu putem prezenta decît un număr redus de metode, alese însă astfel ca să ilustreze transpunerea în practică a teoriilor expuse în capitolele de "Cristalogeneză" şi să scoată cît de cît în evidenţă evoluţia şi tendinţele pe care le are dezvoltarea tehnicii de producere a cristalelor artificiale, cerute şi aplicate în cele mai diferite ramuri ale industriei.

1.OBTINEREA CRISTALELOR UNICE DIN SOLUTII

Prin cristalizarea spontană,din soluţiile suprasaturate se produc simultan mai multe cristale sau, prin contopirea

acestora, se produc agregate de cristale.

Pentru a se obţine cristale unice, monocristale, trebuie să se folosească soluţii lipsite de germeni şi să se provoace cristalizarea în jurul unui singur germen de cristal.

Acesta este apoi alimentat continuu din soluţia suprasaturată, menţinută la aproximativ acelaşi grad de concentraţie, lucru care se realizează prin diferite metode.

1.1. Metoda evaporării soluţiilor

Se întrebuinţează în acest caz o soluţie care este saturată la temperatura camerei şi care a fost încălzită pentru a se distruge eventualii germeni de cristalizare pe care i-ar fi conţinut. Pentru a fi ferită şi de atmosferă soluţia se răceşte şi se păstrează în vasul acoperit.

a) Pentru a produce monocristalul se suspendă în soluţie cu un fir de păr de ex. sau se aşează pe fundul vasului, un cristal sau un fragment de cristal obţinut dintr-o altă cristalizare a substanţei respective (fig. 468 a).

După ce prin evaporarea soluţiei se ajunge la o uşoară suprasaturaţie, cristalul începe să crească consumînd din excesul de suprasaturare al substanţei.

In acelaşi timp solventul continuă se se evaporeze, ceea ce face ca să se menţină concentraţia soluţiei şi să se asigure astrel alimentarea şi creşterea cristalului la dimensiuni din ce în ce mai mari.

Dacă germenele de cristal a fost aşezat pe fundul vasului, cristalul nu se poate dezvolta decît în sus, fundul vasului împiedecîndu-i dezvoltarea de jos.

In figura 468 b, acest lucru este pus în evidenţă cu un cristal de alaun. La creşterea liberă a cristalului atîrnat se formează un octaedru. La creşterea limitată de fundul vasului se formează o piramidă tetragonală, ca o jumătate de cristal, şi în orice caz, un cristal deformat din cauza dezvoltării diferite pe diferitele direcţii, provocata de modul de acţiune al curenţilor de difuziune şi de convenţie.

Acest lucru poate fi evitat dacă se schimbă din cînd în cînd poziţia cristalului pe alte feţe. La schimbarea pozi-

ţiei, cristalul continuă să crească mai repede pe faţa rămasă în urmă pînă la "vindecarea" lui.

b)Pentru a grăbi evaporarea solventului se poate introduce vasul într-un exicator în care se găseşte o substanţă avidă de apă, cum este H_2SO_4 ce absoarbe vaporii (fig.469).

c)In condiţiile arătate pînă acum este greu să se obţină cristale mari şi omogene, din cauza variaţiilor de temperatură de cel puţin ±4°C pe care le suferă soluţia în cursul unei zile. Odată cu aceste variaţii de temperatură,concentraţia soluţiei oscilează de asemenea, fiind cînd suprasaturată şi producînd creşterea cristalului, cînd nesaturată, provocînd solvirea cristalului.

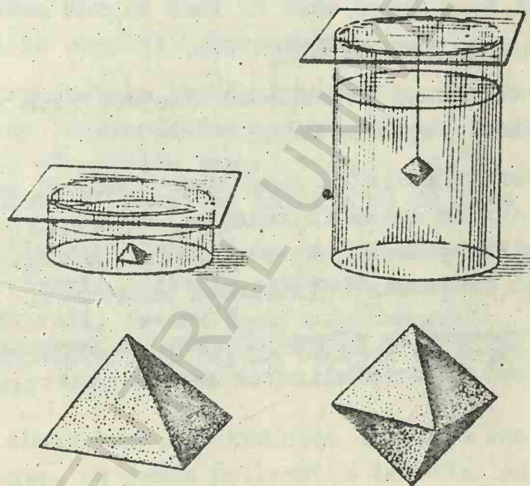


Fig. 468 a

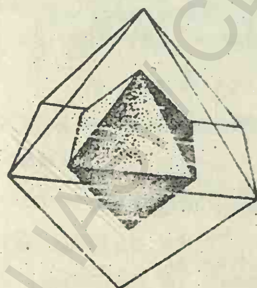


Fig. 468 b

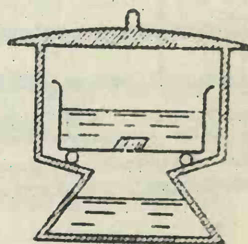


Fig. 469.

Pentru înlăturarea acestor dificultăţi şi pentru obţinerea unor cristale mari şi omogene, în cantităţi industriale, s-au construit aparate speciale termostatate, în care temperatura este menţinută constantă cu ajutorul unui termoregulator, care întrerupe automat curentul electric îndată ce temperatura creşte, şi restabileşte apoi circuitul îndată ce temperatura scade (fig.470 a, termostat gertal).

În aceste sisteme se folosesc soluţii suprasaturate. Suprasaturaţia însă nu trebuie să fie prea mare, pentru că atunci cristalizarea se produce prea repede şi cristalele ies tulburi în loc să fie transparente.

Cristalizarea poate dura de la cîteva ore pînă la mai multe luni de zile pentru a se obţine cristale de mari dimensiuni (fig.470 b).

1.2. Metoda transvazării

Pentru obţinerea cristalelor omogene este nevoie ca soluţia să fie numai puţin saturată.

Creşterea cristalului este deci limitată de cantitatea de substanţă aflată în exces în soluţie. După epuizarea acesteia, cînd soluţia devine saturată, se stabileşte un echilibru între cele două faze şi creşterea cristalului încetează.

Prin evaporare se ajunge din nou la suprasaturaţia de creştere, dar dacă în cristalizator este o cantitate mică de

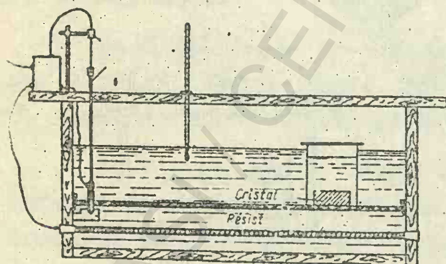


Fig. 470 a

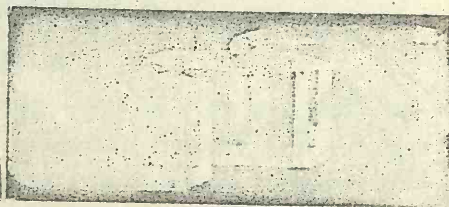


Fig. 470 b.

soluţie cristalul nu poate ajunge la dimensiuni mari.

Pentru a se asigura continuarea creşterii pînă la mărimea dorită este nevoie să se menţină soluţia la suprasaturarea şi în cantitatea necesară.

Acest lucru se face adăugînd treptat, pe măsură ce creşte cristalul, noi cantităţi de soluţie suprasaturată preparată separat.

Sînt asemenea cristalizoare în care, ca şi reglarea temperaturii, alimentarea soluţiei se face automat(fig.47o c).

1.2.Metoda răcirii lente

Pentru a evita aceste neajunsuri în cazul substanţelor a căror solubilitate creşte mult cu temperatura, se folosesc soluţii saturate la temperaturi mai mari decît temperatura ambiantă. Acestea conţin deci un mare exces faţă de solubilitatea substanţei la această temperatură.

In termostatele întrebuinţate în acest scop temperatura nu mai este constantă.Ele pot fi reglate astfel ca de ex. din 2 în 2 zile să coboare temperatura cu 0,1°C, 0,2°C etc., menţinînd-o constantă numai pe intervalul de timp necesar.

Solubilitatea scăzînd la aceste substanţe odată cu scăderea temperaturii, soluţia saturată de ex.la 10°C peste temperatura ambiantă, devine uşor suprasaturată la fiecare coborîre de temperatură şi depune excesul de substanţă pe monocristal.

S-au obţinut pe această cale cristale foarte mari,perfect transparente, cu forme poliedrice deosebit de regulate şi cu feţe perfect netede de alaun, de salpetru, de sulfat de cupru, de tartrat dublu de sodiu şi potasiu (sare Seignette) etc.

Datorită proprietăţilor sale electrice,sarea Seignette prezintă o mare importanţă tehnică pentru telefonie, radiofonie etc.

Printr-o asemenea metodă perfecţionată de N.Şeftal, colaboratorul acad.Şubnikov (fig.47o d) s-au obţinut în 2-3 luni cristale de sare Seignette perfect pure în greutate de 1400 g.

1.4. Metode dinamice

Spre deosebire de metodele statice, prezentate mai sus, în care cristalul rămîne nemişcat şi soluţia rămîne tot timpul foarte liniştită, în metodele dinamice cristalul se mişcă în soluţie şi datorită acestei mişcări care-l ţine tot timpul în contact direct cu soluţia suprasaturată, fără intermediul păturei de diluare, creşte mult mai repede.

După ideile lui I.Wulf, profesorul O.Angelea de la Universitatea din Leningrad şi colaboratorii săi, au construit un termostat în care cristalul are o mişcare în jurul axei sale, descriind în acelaşi timp o mişcare circulară de revoluţie prin cristalizor (fig.470 /e).

Cu acest procedeu s-a obţinut în numai 25 zile un cristal de sare Seignette pur şi omogen în greutate de 6 kg.

2. OBTINEREA CRISTALELOR UNICE DIN TOPITURI

Sînt unele substanţe pentru care monocristalele din soluţii se obţin anevoios sau într-un timp prea îndelungat, iar altele, cum sînt - în general - metalele, pentru care, din soluţii, nici nu se pot obţine monocristale.

Pentru obţinerea monocristalelor din aceste materiale se folosesc însă adesea cu succes metode de cristalizare din topituri.

S-a observat că în procesele metalurgice totdeauna, în topituri, metalele cristalizează sub formă de agregate microgranulare compacte.

Aceasta se datoreşte cristalizării simultane care se produce în toată masa topiturii încă de la începutul subrăcirii sale.

De aceea, la baza metodelor folosite pentru obţinerea monocristalelor din topituri stă mai ales amorsarea cristalizării cu un singur germene de cristal, sau, oricum, într-un spaţiu foarte limitat al topiturii uşor supraîncălzite, urmată de răcirea treptată a masei topite.

In felul acesta, chiar dacă la început se formează un mare număr de cristale mici totuşi, odată cu creşterea mai departe, numărul lor se micşorează şi pînă la urmă supravieţuiesc-

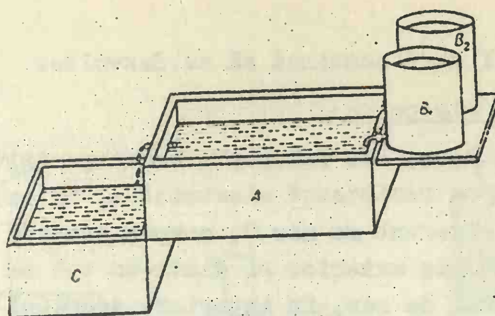
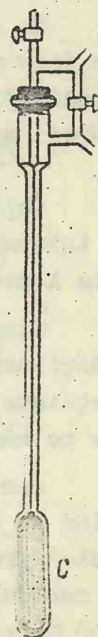


Fig. 470 c



Fig. 470 d



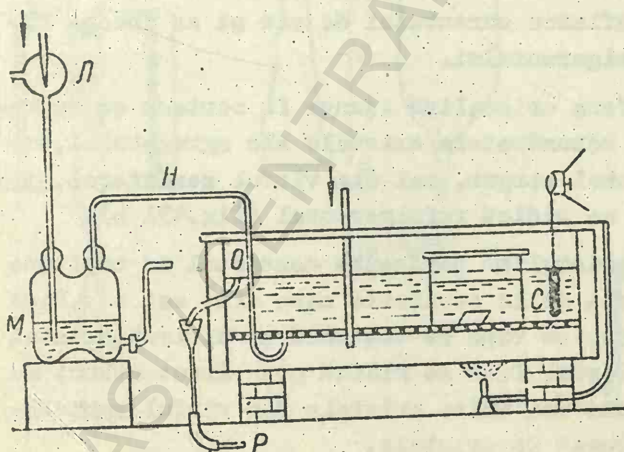


Fig. 470 e.

te un singur cristal care continuă să se dezvolte.

2.1.Metoda Kiropulos

In această metodă se folosește un dispozitiv care constă dintr-o sobă cu rezistență electrică A, un creuzet de platină B și un refrigerent cu aer C, compus dintr-o eprubetă răcitoare de platină, la exterior și dintr-un tub de cupru prin care se suflă curentul de aer, în interior. Aparatul mai este prevăzut cu un mecanism cu care se poate introduce și scoate refrigerentul în și din topitura aflată în creuzet (fig.471 a).

Eprubeta de platină are la capătul de jos o formă semisferică.

După topirea substanței și supraîncălzirea puternică a topiturii se introduce refrigerentul în topitură și se începe trecerea prin el a curentului de aer de răcire.

Pe capătul semisferic al eprubetei se formează încetul cu încetul un agregat de cristale de diferite forme dispuse radiar în direcția topiturii care înfășoară ca o crustă în evantai mai mult sau mai puțin groasă, capătul refrigerentului.

După ce s-a format acest agregat semisferic de cristale se intensifică suflarea curentului de aer și se începe ridicarea lentă a refrigerentului.

Cînd semisfera cristalină ajunge în contact cu suprafața topiturii, din nenumăratele cristale ale agregatului,supraviețuiește numai unul singur, cel din vîrful semisferei,și crește pe măsură ce se ridică refrigerentul (fig.471 b).

Semisfera cristalină părăsește contactul cu topitura începînd cu cristalele de la periferie care sînt mai sus.Dacă se ridică prea repede, se rupe de topitură și ultimul cristal de pe centrul semisferei. Dacă se ridică prea încet atunci au timp să se consolideze mai multe cristale din vîrful semisferei și crește un agregat de cristale.

De aceea ridicarea refrigerentului cu semisfera cristalină trebuie să se facă lent dar în așa măsură, ca să se rupă de topitură toate cristalele din jurul celui axial, iar acesta să continue să crească așa cum se lungește firul tors dintr-un caier de lînă, dar de jos în sus, după legea or-

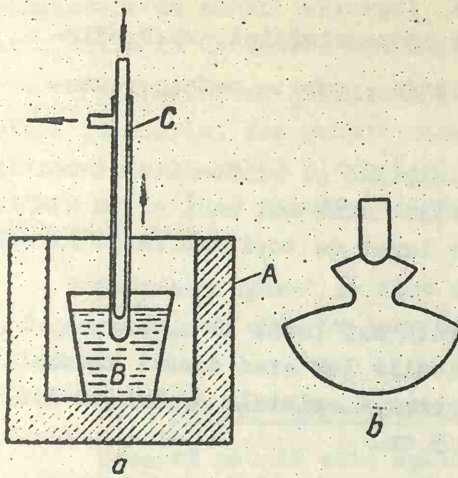


Fig. 471

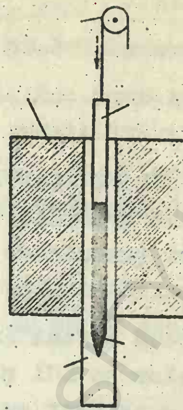


Fig. 472

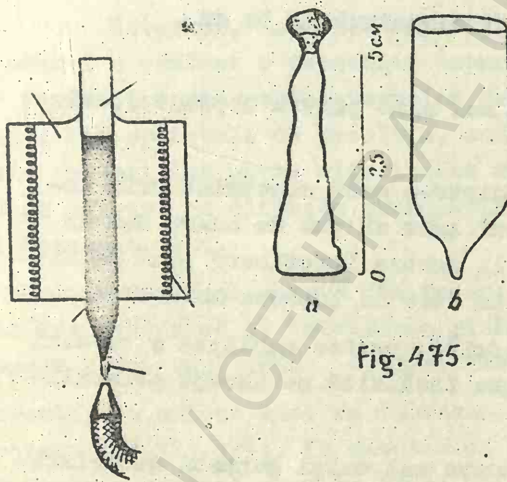


Fig. 473.

Fig. 475.

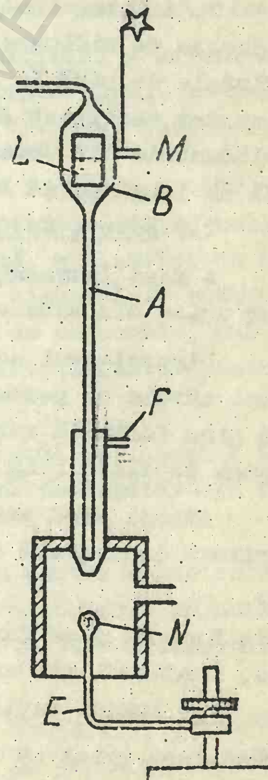


Fig. 474

totropismului.

Tot crescînd în greutate, monocristalul are tendința ca pînă la urmă să se desprindă de eprubete refrigerentului.

Cu cît se face răcirea inițială și cristalizarea mai încet, cu atît cristalele din agregat sînt mai mari și cu atît sînt mai mari șansele de a rămîne legat de topitură numai un singur cristal.

Metoda a fost întrebuințată mai întîi la obținerea monocristalelor de KCl și dimensiunile lor erau destul de mici. Chamberlain a obținut cu același aparat cristale de BrK cu diametrul de 2,5 cm. și lungimea de 5 cm.

Modificînd însă dimensiunile aparatului și corespunzător, durata de ridicare a monocristalului Chamberlain a obținut cristale de pînă la 12,5-15 cm. cu greutatea de 3200 g. iar cu un aparat modificat de Korber în laboratoarele firmei I.G. Farbenindustrie din Germania s-au obținut cristale cilindrice de NaCl cu lungimea de 17 cm și diametrul de 30 cm.

2.2.<u>Metoda Bridgman</u>.

A fost întrebuințată mai ales pentru obținerea cristalelor unice din metale.

Dispozitivul consta dintr-o sobă electrică prin interiorul căreia se poate coborî lent un tub de cuarț sau de sticlă greu fuzibilă subțiat la partea inferioară pînă la dimensiunea capilară (fig.472) în care se topește substanța.

Atunci cînd prin coborîre, partea capilară a tubului cu topitură iese afară din zona încălzită se începe cristalizarea.

Dacă la început s-au format cumva mai mulți germeni de cristalizare, conform legii ortotropismului, se va dezvolta mai departe, de-a lungul capilarei, un singur cristal.

Coborînd lent tubul cu topitură, răcirea se va produce treptat de jos în sus iar substanța topită va cristaliza în întregime formînd un singur cristal.

S-au obținut astfel monocristale de Cu, Al, Ag, etc.

Printr-un dispozitiv analog s-au obţinut de asemenea monocristale de săruri ca: NaCl, NaBr, KCl, RbCl, KBr, AgCl etc., foarte utile în industria optică, cu greutatea de peste 2 kg.

Dispozitivul Şubnikov-Obreimov, este construit după acelaşi principiu, dar pentru accelerarea cristalizării, după ieşirea din zona caldă a sobei electrice,tubul de sticlă cu topitura este răcit printr-un curent de aer rece dat de un suflai (fig.473).

Cu acest aparat au fost obţinute monocristale de Sn, Bi, Cd, Sb, Al, Mg etc. cu lungimea de 30 cm şi cu diametrul de 1-30 mm.

2.3. Metoda Verneuil-Popov

Această metodă este aplicată la producerea monocristalelor din substanţe care se topesc la temperatura foarte înaltă.

De la început, dispozitivul lui Verneuil a servit la obţinerea corindonului din pulberea de alumină Al_2O_3, cu scopul de a produce pietre preţioase artificiale (rubine, safire etc.).

Ulterior, datorită durităţii sale foarte mari (9),corindonul a căpătat o deosebită importanţă tehnică fiind folosit la confecţionarea perforatoarelor de stîncă, a pieselor de mare uzura din aparatele de precizie, cum sînt minusculele rubine pe care se sprijină axele diferitelor rotiţe de ceasornic, sub formă de pulberi cu diferite granulaţii, pentru şlefuitul pietrelor şi metalelor etc.

Procedeul constă din topirea pulberii de alumină în flacăra oxhidrică şi colectarea picăturilor de topitură pe un suport refractar, unde cristalizează.

Curentul de oxigen care se introduce pe la partea superioară a aparatului (fig.474), în amestec cu pulberea de alumină cernută dintr-o cutiuţă cu sită trece mai departe într-o cameră în care se suflă hidrogenul.

La temperatura de peste 2000°C a flacărei oxhidrice, pulberea se topeşte şi formează mici picături care se depun pe suportul refractar, răcit.

Se formează mai întîi un germene de cristal care, pe măsura depunerii picăturilor de topitură continuă să crească stalagmitic în formă cilindrică.

Adăugînd la pulberea de alumină pură mici proporții de oxizi metalici se obțin cristale colorate asemănătoare întru totul pietrelor prețioase naturale.

De ex.cu 2,5% oxid de crom rezultă cristale de rubin roșii.Adăugînd mici cantități de fier se obțin rubine cu reflexe roz asemănătoare cu rubinele naturale din Tailanda.

Cu adaos de oxizi de fier și titan se obțin safire albastre.

Dacă un rubin natural de 2 g. este o raritate, apoi prin această metodă s-au obținut rubine de 5o,1oo,2oo și pînă la 4oo g.

In aparatul lui Verneuil monocristalele care se formează capătă forma unei butelii cu gura în jos (fig.475).

Pentru confecționarea rubinelor de ceasornic,de ex. acestea trebuie sfărîmate la mici dimensiuni și șlefuite.Acest lucru este anevoios deoarece, afară de diamant nu există nici un alt material care să-l zgîrie. In plus, cca 97% din material se pierdea sub formă de pulberi, așchii și resturi inutilizabile.

Prin modificările aduse aparatului de către S.K.Popov s-a reușit să se producă cristale de corindon în formă de tijă cu diametrul de 2-3 m.,care pot fi foarte ușor segmentate pentru obținerea pieselor mici ca cele pentru rubinele de ceasornic, iar pierderile la prelucrare sînt neglijabile.

3.OBTINEREA MONOCRISTALELOR PRIN ELECTROLIZA

3.1.Prin electroliza soluțiilor se obțin la catod monocristale metalice. Sînt însă puține metale ale căror săruri sînt solubile în apă, iar datorită creșterii rapide,a cristalelor capătă de obicei forme grăunțoase sau dendritice.

Totuși, în anumite condiții, s-au obținut prin electroliză sulfatului de cupru monocristale metalice cu lungimea

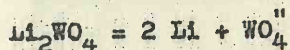
de 7,5-10 cm şi cu diametrul de 0,4 cm.

5.2.<u>Prin electroliza topiturilor</u> de săruri s-au putut obţine monocristale metalice cu diametrul mai mare şi în acelaşi timp cu o structură mai bună decît a celor obţinute prin electroliza soluţiilor.

Astfel s-au obţinut monocristale de wolfram din topitura de Li_2WO_4 în amestec cu WO_3.

Wolframatul de litiu pur are o reacţie alcalină şi de aceea pentru neutralizarea electrolitului se adaugă oxid de wolfram în diferite proporţii.

Reacţia de formare a monocristalului de wolfram pe catod se produce în două faze:



$$Li_2WO_4 = 2\ Li + WO_4''$$



$$6\ Li + 5\ Li_2WO_4 = W + 4\ (2Li_2O.WO_3).$$



Fig.465A CRISTAL DE STINCĂ

MONOCRISTALE ȘI DRUZE



Fig. 465 B Cuarț



Fig. 465 C K_2SO_4



Fig. 470 F Sare Seignette



Fig. 465 D Stibină



Fig. 465 E Cuarț

TRAIAN IDRICEANU
CRISTALOGRAFIE

→ Suite den Ier livre

5.

CRISTALOGRAFIA FIZICĂ

CRISTALOGRAFIA

FIZICA

A.

OPTICA

CRISTALELOR.

C R I S T A L O G R A F I E

5. CRISTALOGRAFIA FIZICA.

A.

O P T I C A C R I S T A L E L O R.

INTRODUCERE.

Dintre proprietățile fizice ale cristalelor, o deosebită importanță pentru studiul lor, prezintă proprietățile optice.

La trecerea luminii prin cristale se produc o serie de fenomene foarte variate și caracteristice, care depind, pe de o parte de natura luminii, iar pe de altă parte, de structura cristalelor străbătute.

Este deosebit de important faptul că fiecare corp cristalizat, mineral sau substanță chimică, prezintă anumite caractere, anumite constante optice, particulare.

Aceste fenomene caracteristice dau posibilitatea determinării, cu ușurință, a corpurilor cristalizate. Si aceasta, nu numai cînd se găsesc în forme poliedrice bine dezvoltate,cu morfologie geometrică evidentă și izolate,dar și în formă de fragmente mici de cristale, sau de agregate poliminerale, în general policomponente, de substanțe cristalizate împreună.

Pentru foarte multe din aceste cazuri, determinarea pe baza însușirilor optice este cea mai avantajoasă, cea mai lesnicioasă, uneori chiar singura cale de determinare completă și precisă a lor.

Desigur că pentru înțelegerea acestor fenomene este necesar să cunoaștem, în primul rînd, însușirile radiațiilor care le produc.

Natura, originea şi caracterele generale ale radiaţiilor de diferite forme sînt studiate de fizică.

In cristalografie, pe noi, ne interesează aici numai o gamă de radiaţii cuprinse în limita spectrului care constituie lumina albă şi anume,efectele pe care le produc aceste radiaţii în trecerea lor prin cristale.

Este însă necesar ca înainte de a intra în prezentarea fenomenelor optice care se petrec în cristale, să reamintim cîteva noţiuni legate de însăşi caracterele radiaţiei luminoase, noţiuni de care ne vom servi apoi în exprimarea şi în explicarea fenomenelor ce ne intereasează.

CRISTALOGRAFIA FIZICA

A. O P T I C A   C R I S T A L E L O R.

XX.

N O T I U N I   P R E L I M I N A R E.

Toate fenomenele optice care se produc la trecerea luminii prin cristale pot fi explicate, practic, pe baza concepției ondulatorii asupra naturii luminii. In această accepțiune, vom prezenta și noi, numai acele date care ne vor fi necesare și suficiente și ne vor da posibilitatea înțelegerii clare și depline a acestor fenomene.

1. CARACTERISTICILE UNDEI LUMINOASE.

1.1. Vibrație, oscilație, undă

Se consideră că lumina se produce prin oscilația în jurul unui punct de echilibru a particulelor luminoase, oscilație care ar putea fi reprezentată prin proiecția mișcării lor circulare uniforme, desfășurate pe diamentrul unui cerc, al cărui centru (O) constituie originea mișcării (fig. 476).

In această mișcare periodică particula luminoasă are o viteză variabilă, prezentînd o valoare maximă la trecerea prin punctul de echilibru O și scăzînd treptat pînă la zero, în poziția de depărtare maximă față de acest punct.

In figură, această scădere este evidențiată prin micșorarea continuă a intervalelor, egale în timp, dintre diferitele momente ale mișcării (BB', B'C, C'D, D'E).

Mișcarea de vibrație se va transmite particulelor învecinate în mod simultan și uniform, pe o direcție AR, perpendiculară pe direcția de vibrație Oa. Aceasta este <u>direcția de propagare</u> a luminii.

Mișcarea ondulatorie care rezultă din compunerea ce-

lor două mişcări, poate fi reprezentată printr-o sinusoidă, în figura noastră sinusoida AR, pe care sînt puse în evidenţă şi elementele componente ale ondulaţiei.

-<u>Amplitudinea</u>, este distanţa dintre poziţia de echilibru şi depărtarea maximă de aceasta, a particulei oscilante (în figura noastră, a = Oa).

-<u>Intensitatea</u>. I. se exprimă tot în raport cu amplitudinea, cu a cărei pătrat este proporţională.

-<u>Lungimea de undă</u> este distanţa pe care s-a transmis mişcarea de vibraţie în timpul T al unei oscilaţii complete a particulei considerate (în figura noastră, λ = AR).

Diferitele radiaţii se deosebesc prin lungimile diferite de undă, astfel:

-undele herziene au lungimi de undă de la 2 mm.la 10 km;
-razele infraroşii, de la 0,3 mm la 7600 Å;
-radiaţiile luminoase, de la 7600 Å la 3800 Å;
-razele ultraviolete, de la 3800 Å la 1000 Å;
-razele roentgen, de la 12,4 Å la 0,17 Å; iar razele emise de substanţele radioactive au lungimi de undă şi mai mici.

La microscop, cristalele se studiază în lumină albă sau într-una din culorile componente ale spectrului său, în lumină monocromatică, cu o anumită lungime de undă, cum este de ex.lumina galbenă emisă de sodiu cu λ = 589 mμ.

-<u>Perioada</u> este timpul T în care s-a produs această oscilaţie completă;

-<u>Viteza</u>,v, este distanţa pînă la care s-a transmis mişcarea într-o secundă. Ea este dată de raportul $v = \frac{\lambda}{T}$, variind deci cu lungimea de undă, dar mai variază şi în funcţie de mediul prin care se propagă.

In vid, viteza luminii este de 300.000 km/sec. şi această cifră este o constantă care se înseamnă cu C.

-<u>Frecvenţa ν</u> , reprezintă numărul oscilaţiilor pe secundă. Ea se găseşte într-un raport invers cu perioada,

$\nu = \frac{1}{T}$ şi $v = \lambda \nu$.

-Faza mişcării, reprezintă poziţia pe sinusoidă, a punctului în mişcare, la un moment dat, şi se exprimă prin unghiul φ , care determină această poziţie.

Două oscilaţii, cu aceeaşi lungime de undă, sînt în concordanţă de fază atunci cînd au diferenţa de timp egală cu un număr întreg de perioade, iar cînd au o diferenţă de timp egală cu o fracţiune de perioadă, sînt în discordanţă de fază.

-Lumina naturală şi lumina polarizată . După Fresnel, lumina naturală vibrează într-un plan perpendicular pe direcţia de propagare, în toate azimuturile (fig.477).

Cînd vibraţiile se fac într-un singur azimut, în planul de vibraţie care cuprinde direcţia de propagare, se spune că lumina este polarizată (fig.478).

Proprietăţile optice ale cristalelor se studiază în lumina polarizată.

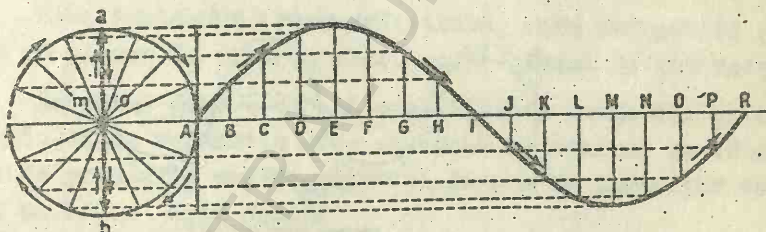


Fig.476

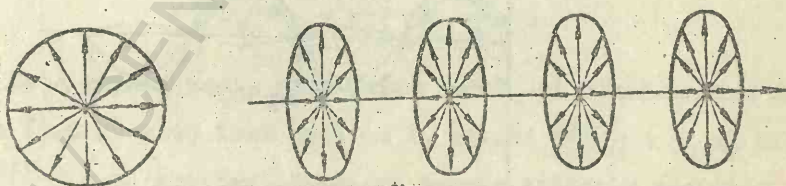


Fig.477



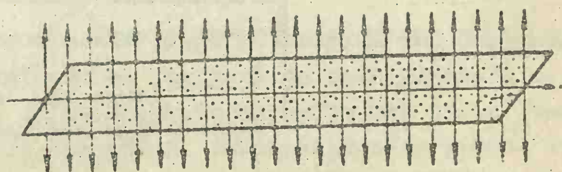


Fig.478.

2. INTERFERENȚA LUMINII

Două oscilații de aceeași lungime de undă, care se propagă în acelaşi plan şi în aceeaşi direcție, vor interfera, se vor compune într-o singură oscilație, a cărei amplitudine rezultantă depinde de diferența lor de drum sau de fază.

Dacă diferența de drum (Δ) va fi egală cu un număr întreg de lungimi de undă, interferența va fi pozitivă, amplitudinea rezultantei va fi mărită, intensitatea luminii va creşte (fig.479).

Dacă diferența de drum va fi un număr impar de $\frac{\lambda}{2}$, interferența va fi negativă, amplitudinile celor două oscilații se vor scădea, rezultanta va fi micşorată şi intensitatea luminii scade (fig.480).

Dacă cele două oscilații cu aceeaşi lungime de undă au şi intensități egale, la diferența de fază de $\frac{\lambda}{2}$ se vor anula (fig.481).

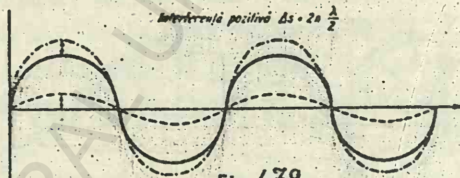


Fig. 479

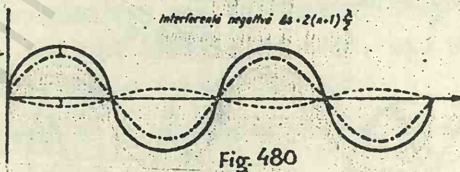


Fig. 480

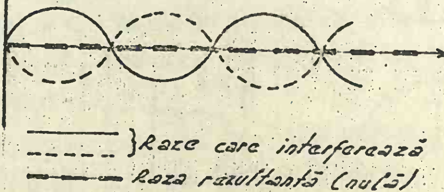


Fig. 481

3. REFLEXIA SI REFRACTIA LUMINII IN MEDII IZOTROPE.

Cînd o rază de lumină care străbate un mediu izotrop şi transparent cade pe suprafaţa ce-l separă de alt mediu izotrop şi transparent, dar cu densitate diferită, suportă următoarele trei efecte:

- o parte se reflectă pe suprafaţa respectivă;
- o parte pătrunde în mediul dens şi trece mai departe, cu viteză şi direcţie de propagare schimbată, adică se refractă;
- o parte, pătrunde în mediul dens şi este absorbită.

3.1.Raza reflectată face cu normala la plan în punctul de incidenţă, un unghi egal cu unghiul de incidenţa (fig.482).

3.2.Raza refractată face cu normala un unghi diferit de unghiul de incidenţă şi anume, dacă al doilea mediu este mai dens, face un unghi mai mic, apropiindu-se de normală iar dacă este mai puţin dens, face un unghi mai mare, depărtîndu-se de normală.

Raza incidentă, raza reflectată, raza refractată şi normala se găsesc în acelaşi plan, numit planul de incidenţă.

Raportul dintre sinsul unghiului de incidenţa şi sinsul unghiului de refracţie este constant şi egal cu raportul vitezelor de propagare sau cu raportul invers ai indicilor de refracţie ai celor două medii:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} .$$

Dacă primul mediu este chiar aerul, al cărui indice de refracţie (1,002) este luat egal cu 1, atunci $\frac{\sin i}{\sin r} = n_2$ şi mai simplu, $\frac{\sin i}{\sin r} = n$, înţelegîndu-se că n este indicele mediului dens.

Această relaţie se poate deduce,după principiul lui Hüygens, în modul următor: Se consideră un fascicul de raze paralele ce cad oblic pe o suprafaţă PP′ce desparte un mediu mai puţin dens (I) de altul mai dens (II),fig.482 a. Vibraţiile care pleacă în acelaşi timp din punctele de pe frontul de undă A-B-C-D vor a-

tinge planul PP′ în punctele b,c,d,care împreună cu A vor deveni centre ale unor unde sferice ce se propagă în mediul II. In acest mediu vibrațiile se vor propaga cu o viteză diferită (aici,mai mică) de cît în mediul I.

Suprafețele de undă ale vibrațiilor plecate din punctele de contact A,b,c,d,vor fi sfere cu razele AA′,bB′,cC′,din ce în ce mai mici,care într-un anumit moment,vor forma frontul de undă cu direcția A′d în mediul II.Unda plană va fi aici planul tangent la aceste sfere.Normala la unda plană A′d reprezintă direcția de propagare a razei incidente SA în mediul II și deci raza refractată AA′. Din figură se poate deduce relația dintre unghiurile celor două raze: unghiul de incidență,SAN = DAd = i și unghiul de refracție N′AA′= AdA′= r.

Cu vitezele de propagare v_1 și v_2 din cele două medii,vibrația se va transmite din D în d,în timpul t,după relația:

Dd = v_1t = Ad sin i. Dar și

AA′= v_2t = Ad sin r,de unde: $\frac{v_1t}{v_2t} = \frac{Ad \sin i}{Ad \sin r}$ sau $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r}$

Vitezele de propagare în fiecare mediu fiind constante, și raportul lor va fi tot constant: $\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} = n$ (const.).

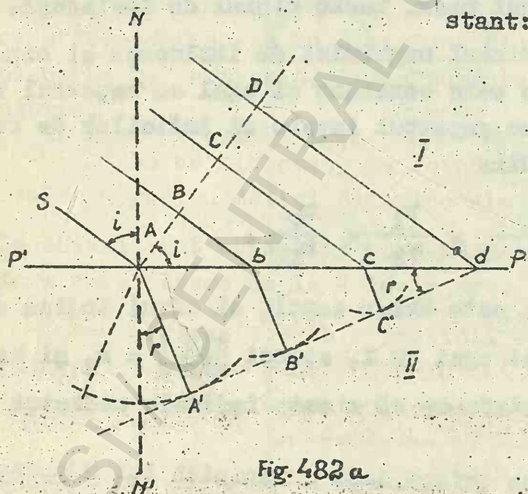


Fig.482 a

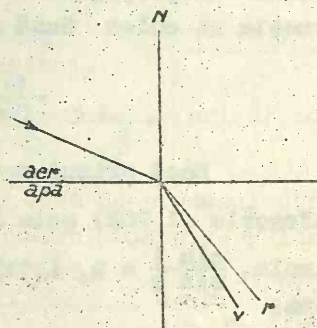


Fig.482 c

3.3.Zone de refracție

Considerînd suprafața despărțitoare dintre un mediu mai puțin dens (I) și un mediu mai dens (II) putem întîlni următoarele situații: (fig.483).

-Raza de lumină, venind din mediul I, cade perpendicular pe suprafaţa despărţitoare, confundîndu-se cu normala N.

Unghiul de incidenţă fiind egal cu zero şi sin i = 0. Dar sin i = n sin r, ceea ce înseamnă că sin r = 0 şi deci şi unghiul r = 0.

Raza N îşi va continua drumul prin al doilea mediu nedeviată pe direcţia N',

-Unghiul de incidenţă este cuprins între 0° şi 90°. Raza (1) venind din acelaşi mediu, cade oblic pe suprafaţa de separare.

Indicele de refracţie al mediului II fiind mai mare ca 1, din relaţia sin i=n sin r rezultă că unghiul r va fi mai mic decît unghiul de incidenţă i, dar cu cît raza incidentă se va îndepărta de normală, i crescînd, va creşte şi r ; raza refractată se va depărta de asemenea de normală (razele 1', 1" etc.).

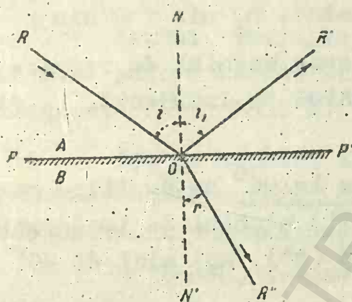


Fig.482 b.

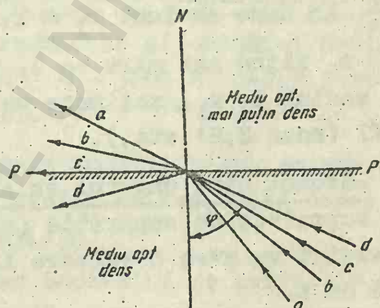


Fig. 483 a

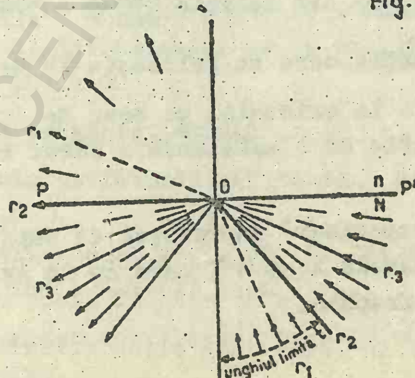


Fig. 483 b.

-Atunci cînd incidenţa este razantă (raza R) unghiul i ajungînd la 90^{o} (sin i = 1), unghiul r va avea o valoare maximă (t). Unghiul t se numeşte unghi limită de refracţie.

Relaţia sin i = n sin r devine n sin r = 1 sau sin r = sin t = $\frac{1}{n}$.

sin t

Ca şi indicele de refracţie însuşi, această valoare este o constantă caracteristică a mediului respectiv (II).

Considerînd acum situaţia inversă: trecerea unei raze din mediul dens II în mediul mai puţin dens (I), vom întîlni următoarele cazuri:

-Raza normală la suprafaţa de separaţie, care se confundă cu N', făcînd deci cu aceasta un unghi de 0^{o}, va avea şi unghiul de refracţie egal cu zero, va străbate în mediul I nedeviată în direcţia N.

O rază oblică se va refracta după relaţia $\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{n_2}$ în care am luat $n_1 = 1$. De aici, n_2 sin i = sin r şi deci n_2 fiind mai mare ca 1, vom avea unghiul de refracţie, în mediul I, r_1, mai mare ca unghiul de incidenţă, i_2 din mediul II (raza 2,2' etc.).

-Atunci cînd unghiul va ajunge la 90^{o} de N, fiind razant la suprafaţa de separaţie (raza T') unghiul de incidenţă i_2 al razei T va avea o valoare limită (t'), mai mică de 90^{o} şi egală cu t.

Si în acest caz din relaţia $\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin t}{\sin 90^{o}} = \frac{n_1}{n_2}$ sau sin t = $\frac{n_1}{n_2}$ relaţie care se foloseşte în determinarea indicilor de refracţie la cristale, pe baza determinării unghiului t şi în comparaţie cu o substanţă a cărei indice de refracţie este cunoscut.

Emisfera superioară suprafeţei de separaţie şi conul de raze cu generatoarele t şi t', care au în axa lor normala NN' sînt zone de refracţie.

3.4. Zone de reflexie totală

Mai departe, razele oblice cu unghiuri mai mari ca t și pînă la limita de 90°, deci cuprinse între razele T și R, respectiv T' și R', nu vor mai putea părăsi mediul dens, fiind reflectate total în acesta (raza T_1 etc.).

Unghiul t este în acest caz unghi limită de reflexie totală.

Ajungem din nou la relația $\frac{\sin t}{\sin 90^0} = \frac{n_1}{n_2}$ sau

$\sin t = \frac{n_1}{n_2}$, care servește la determinarea indicilor de refracție ai cristalelor cu refractometrul, pe baza unghiului de reflexie totală.

3.5. Dispersia luminii

Indicii de refracție ai aceluiași mediu, la aceeași temperatură variază cu lungimea de undă a radiației.

Astfel, indicile de refracție al oricărui mediu este mai mare pentru lumina violetă (λ = 3800 Å) decît pentru lumina roșie (λ = 7800 Å). Fig.482 c. →1000 Å

Așa se explică dispersia luminii albe, descompunerea ei în diversele culori, de la violet la roș, cînd trece printr-o prizmă triunghiulară de sticlă.

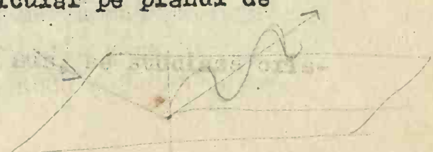
De aceea, determinarea indicelui de refracție în lumină albă nu dă o valoare precisă. Determinarea exactă a indicelui de refracție se face folosind lumina monocromatică, cu lungime de undă determinată, ca de ex. lumina galbenă a sodiului (λ_{Na} = 589 mμ).

3.6. Polarizația luminii

Atît raza reflectată cît și raza refractată sînt polarizate.

Prin reflexie se poate obține lumină polarizată pe orice suprafață lucie (sticlă, apă etc.).

Raza reflectată vibrează perpendicular pe planul de incidență (fig.484).



Ea este polarizată total numai atunci cînd unghiul dintre aceasta și raza refractată este de 90°, lucru care se întîmplă numai la o anumită valoare a lui i, care depinde de indicele de refracție al substanței reflectate.

În acest caz, unghiul de incidență se mai numește și unghi de polarizație sau unghi brewsterian, după relația lui Brewster , care rezultă, în acest caz particular:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin i}{\sin (90^{\circ}-i)} = \frac{\sin i}{\cos i} = tg.i.$$

Indicele n fiind mai mare ca 1 și $tg.i > 1$, deci unghiul brewsterian trebuie să fie mai mare de 45°.

De ex., pentru sticla amorfă, $56^{\circ}20'$; pentru apă, 53°; pentru blendă, $67^{\circ}8'$.

Raza refractată este de asemenea polarizată parțial sau total ca și raza reflectată.

Ea vibrează într-un plan perpendicular pe cel al razei reflectate, adică în planul de incidență.

O polarizare aproape totală a razei se obține prin refracții, repetate, de ex. trecînd-o succesiv printr-o serie de plăci de sticlă suprapuse (fig.485).

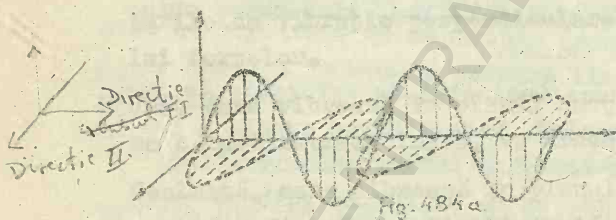


Fig.484 a

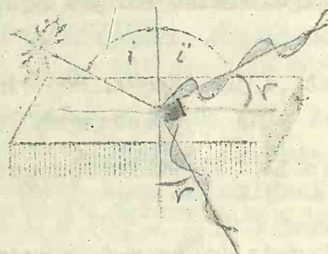


Fig.484 b

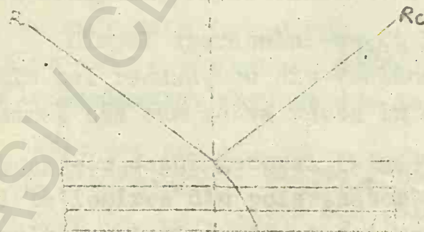


Fig.485

$n = tg\,i$

$n > 1 \rightarrow tg\,i > 45^{\circ}$



4. REFRACTIA LUMINII ÎN MEDII ANIZOTROPE (optic)

După cum am văzut, raza de lumină care pătrunde într-un corp izotrop se refractă simplu. Cristalele izotrope sînt monorefringente.

O rază de lumină, care pătrunde într-un cristal anizotrop, se desface însă în două raze refractate care se propagă cu viteze deosebite şi pe direcţii diferite.

Raza incidentă este în acest caz dublu refractată. Cristalele anizotrope sînt birefringente.

Un exemplu clasic de birefringenţă prezintă calcita incoloră şi transparentă, numită spat de Islanda.

Aşezînd un romboedru de calcită cu o faţă deasupra unui punct scris pe o foaie de hîrtie, se vor vedea două puncte.

Dacă se roteşte romboedrul, un punct va rămîne nemişcat, iar celălalt se va învîrti în jurul lui.

Cînd raza de lumină pătrunde în cristalul de calcita după o direcţie perpendiculară pe o faţă de romboedru, se desface în două raze din care una, corespunzătoare punctului fix, trece fără a fi deviată.

Aceasta se supune regulei lui Descartes şi se numeşte rază ordinară.

Cea corespunzătoare punctului mobil este deviată chiar atunci cînd pătrunde după normala la faţa de romboedru şi nu se supune regulei lui Descartes. Aceasta se numeşte rază extraordinară. Dacă raza de lumină pătrunde oblic în cristal, atunci se refractă ambele raze în care se desface.

Inclinînd romboedrul de calcită faţă de foaia cu punctul desenat şi rotindu-l se vor roti ambele puncte care apar (fig.486).

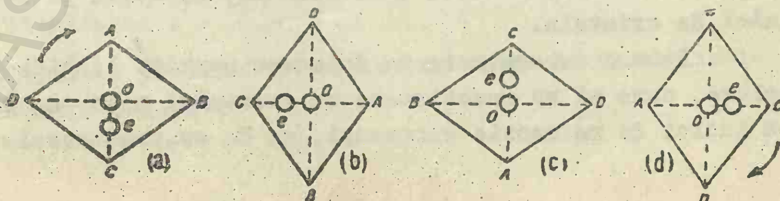


Fig.486

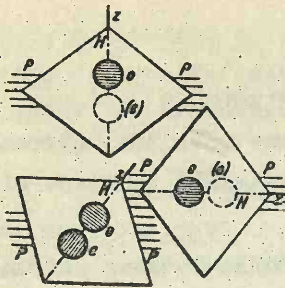


Fig. 486 e.

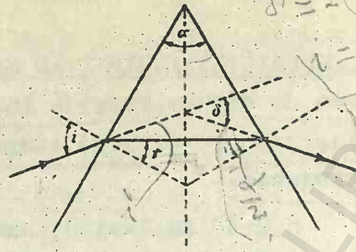


Fig. 487

5. DETERMINAREA INDICILOR DE REFRACTIE

Se cunosc mai multe metode şi sînt numeroase dispozitive şi aparate pentru determinarea indicilor de refracţie ai cristalelor. Acestea se bazează, fie pe fenomenul refracţiei, fie pe fenomenul reflexiei totale.

5.1. Metoda prismei, bazată pe fenomenul refracţiei, se foloseşte în cazul cristalelor mari.
Pentru aceasta se aleg cristale care fac între ele unghi ascuţit, sau se şlefuiesc prisme de cristal cu asemenea feţe.

Cu ajutorul unui goniometru se măsoară unghiul diedru dintre două feţe. Tot cu ajutorul goniometrului, în lumină monocromatică, se măsoară unghiul δ, al razei ce iese din cristal (fig.487).
Cunoscînd că unghiul de incidenţă (i) = $\frac{\alpha + \delta}{2}$ iar unghiul de refracţie (r) = $\frac{\alpha}{2}$, se scoate valoarea indicelui de refracţie din relaţia:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin \frac{\alpha+\delta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} .$$

5.2. Metoda imersiunii, bazată pe acelaşi fenomen, poate fi folosită la determinarea indicilor de refracţie pe fragmente mici de cristale.

Pentru determinare se folosesc anumite lichide stabile, incolore, care să nu reacţioneze cu cristalul cercetat şi să aibă indici de refracţie cunoscuţi, ca de ex. următoarele:

-apa.	1,333
-alcool	1,362
-butirat de etil.	1,386
-valerat de etil.	1,393
-cloroform.	1,446
-ulei de terpentină	1,469
-glicerină.	1,473
-benzen	1,500
-balsam de Canada	1,537
-monobrombenzen	1,550
-bromoform.	1,597
-monoiodbenzen.	1,619
-monoclornafalină	1,639
-monobromnaftalină.	1,660
-iodură de metilen.	1,740
-iodură metilen saturată cu sulf	1,778

Se introduce cristalul într-un asemenea lichid şi se observă conturul său. Se pot ivi trei cazuri:

-Intr-un lichid care are indicele de refracţie egal cu al cristalului, conturul acestuia trebuie să dispară din cauză că lumina care pătrunde în lichid trece mai departe nedeviată prin cristal.

-Intr-un lichid care are indicele de refractie mai mic decît al cristalului, acesta capătă un relief mai pronunţat. Se spune că este un relief pozitiv.

Asemenea unei lentile convergente, cristalul restrînge fascicolul de lumină, producînd o franjă luminoasă pe marginea sa.

-Intr-un lichid cu indicele de refractie mai mare decît al cristalului, cristalul se comportă ca o lentila divergenta, care împrăştie razele. Franja luminoasă trece în exteriorul său, de partea lichidului .

Cristalul prezintă un relief mai slab decît al lichidului, un relief negativ.

Se procedează în doua moduri:

-Se folosesc serii de lichide cu indicii de refracţie crescîndă gradat, ca în seria prezentată.

-Se tatonează începînd cu unul din termenii mijlocii ai seriei, schimbînd lichidul în sensul arătat de dunga luminoasă, pînă cînd conturul cristalului dispare. Indicele său de refracţie este egal cu cel al ultimului lichid folosit.

-Se folosesc două lichide miscibile; unul cu indicele de retracţie mai mare şi altul cu indicele de refracţie mai mic decît al cristalului.

Se amestecă succesiv cele două lichide în diferite proporţii, pînă ce se ajunge la un lichid cu indice egal cu al cristalului (dispariţia conturului).

Se determină cu refractometrul pentru lichide indicele de refracţie al amestecului.

5.3.<u>Metoda refractometrului</u>,se bazează pe fenomenul reflexiei totale.

Refractometrul este prevăzut cu o emisferă de sticlă cu refringenţă mare, de obicei sticlă cu plumb, care are N=1,9. Emisfera se poate învîrti în jurul unei axe verticale A (fig.488).

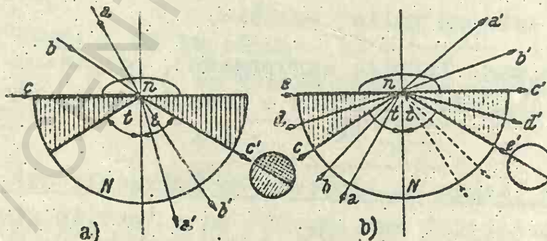


Fig. 488

Aparatul mai are o lunetă cu fir reticular, care se roteşte după o axă perpendiculară pe A în punctul de impact cu emisfera şi de asemenea, un cerc vertical gradat, pentru citirea unghiurilor.

O placă din cristalul cercetat, perfect şlefuită şi lustruită, se lipeşte pe emisferă cu ajutorul unui lichid al cărui indice de refracţie este mai mic decît al emisferei, dar mai mare decît al cristalului.

Se luminează emisfera de sticlă lateral. Razele cu unghiul de incidenţă mai mic decît unghiul limită de reflexie totală (t) vor trece prin cristal, iar cele cu unghiul de incidenţă mai mare ca t vor suferi reflexie totală.

Se roteşte luneta pînă ce cîmpul său este despărţit prin şirul de reticul în două jumătăţi; cea de sus luminată şi cea de jos întunecata.

Se citeşte pe goniometru valoarea unghiului t.

Din formula $n = N \sin t$ se scoate valoarea indicelui de refracţie, n al cristalului.

Dacă se trimite fascicolul de lumină prin incidenţă razantă, de sus, cele două semicercuri din cîmpul lunetei vor fi luminate şi întunecate în sens invers.

Pentru cristalele birefringente, se determină indicii de refracţie pe diferitele direcţiuni, confecţionînd secţiuni orientate pe diferitele direcţii de vibraţie, care se identifică la microscopul polarizant.

Aşa cum se va vedea în capitolul respectiv, la microscopul polarizant se determină indicele de refracţie relativ al cristalelor în secţiuni subţiri, tot pe baza principiilor aplicate în cazurile prezentate mai sus.

26-II-75

6. POLARIZAȚIA LUMINII

Ca și la cristalele izotrope, unde la trecerea prin cristal, raza de lumină era polarizată, vibrînd într-un singur azimut și aici cele două raze care rezultă din birefringență, sînt polarizate.

Ele vibrează în plane perpendiculare.

Planul care cuprinde axa principală de simetrie a calcitei, L^3 și normala razei incidente, se numește secțiune principală.

Raza extraordinară vibrează în planul secțiunii principale iar raza ordinară, într-un plan perpendicular pe secțiunea principală.

6.1. Dispozitive și aparate pentru polarizarea luminii

a. Nicolii

In anul 1828, fizicianul englez William Nicol a reușit să separe complet cele două raze cu ajutorul unui dispozitiv care se numește prizma lui Nicol sau simplu, nicol.

Pentru construcția lui, două fețe paralele ale unui romboedru alungit de spat de Islanda, care fac în cristal un unghi de 71° cu muchiile adiacente, se șlefuiesc astfel ca unghiul să se reducă la 68° (fig.489 a).

După aceea, cristalul se taie în două jumătăți după diagonala mică rezultată în urma șlefuirii și după un plan perpendicular pe secțiunea principală și pe fața șelfuită.

Apoi, cele două jumătăți se lipesc la loc cu balsam de Canada.

Nicolul astfel confecționat și cu fețele alungite, înnegrite, este așezat într-o montură metalică.

Raza de lumină care intră în nicol este descompusă în cele două raze: ordinară și extraordinară.

Raza ordinară, avînd un indice de refracție ($\omega = 1,65$) mai mare decît al balsamului de Canada (1,54) și căzînd pe secțiunea nicolului sub un unghi (70°) mai mare decît unghiul de reflexie totală ($t = 68°13'$), este eliminată și absorbită în montura nicolului.

Raza extraordinară, căreia îi corespunde aici un indice de refracţie (1,51) apropiat de al balsamului de Canada, suferă o deviaţie neînsemnată şi căzînd pe secţiune sub un unghi mai mic decît unghiul de reflexie totală, trece mai departe, ieşind din nicol complet polarizată(fig.489 b).

Unele imperfecţiuni date de uşoara deviaţie a razei extraordinare şi de absorbţia importantă a acestui nicol, au fost remediate, în prezent folosindu-se nicoli îmbunătăţiţi, care dau o polarizaţie perfecţionată şi o luminozitate mult mai mare.

Nicolii se folosesc în construcţia microscoapelor polarizante.

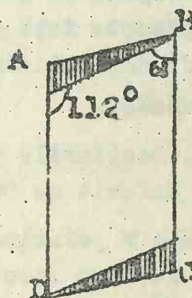
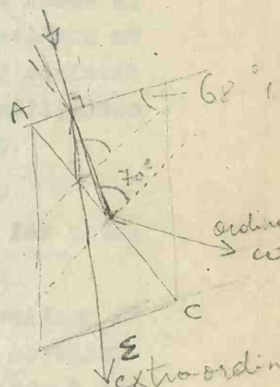


Fig.489 a



Fig.489 b.



b.Mersul unei raze de lumină prin doi nicoli.

In construcţia microscoapelor polarizante se folosesc doi nicoli; unul ca polarizator, altul ca analizor.

Pentru cercetarea cristalelor, aceştia se pot aranja cu secţiunile în poziţie paralelă, încrucişată sau înclinată, după efectul care se urmăreşte.

Nicoli paraleli (fig.49o), Raza de lumină intrînd în primul nicol, polarizorul, se desface în cele două raze polarizate, care vibrează în plane perpendiculare.

Raza ordinară, care vibrează într-un plan perpendicular pe secţiunea principală, este eliminată prin reflexie totală.

Raza extraordinară, care vibrează în planul secţiunii principale, trece mai departe.

Al doilea nicol, analizatorul avînd secţiunea orientată ca şi polarizorul, se comportă ca o prelungire a acestuia. Raza extraordinară va trece mai departe, nedescompusă şi nedeviată, luminînd cîmpul aparatului.

-Nicoli perpendiculari sau în cruce (fig.491)

In acest caz, la polarizor, fenomenul se petrece ca şi in cazul anterior. Mai departe însă, raza extraordinara intrînd în analizorul care are secţiunea principală în poziţie perpendiculară pe cea a polarizorului, se găseşte faţă de acesta în condiţiile unei raze ordinare şi va fi deci eliminată.

Cîmpul aparatului va fi întunecat.

-Nicoli înclinaţi (fig.492). Secţiunile principale ale celor doi nicoli fac între ele unghi diferit de 90°.

Raza extraordinară care iese din polarizator, intrînd în analizor se va descompune din nou în două raze cu azimuturile de vibraţie perpendiculare, după regula paralelogramului forţelor.

Una, care vibrează în planul secţiunii principale (E'), deci ca o rază extraordinară, va trece mai departe.

Cealaltă, care vibrează în planul perpendicular (O'), deci ca o rază ordinară, va fi eliminată.

Cîmpul aparatului va fi luminat, dar cu o intensitate cu atît mai redusă, cu cît înclinarea celor doi nicoli este mai mare, aşa cum se va vedea în cele ce urmează.

-In cazul general (fig.493). Considerînd intensitatea razei la ieşirea din polarizator (I_P), proporţională cu a^2, intensitatea luminoasă a razei care străbate analizorul (I_A), va fi proporţionala cu b^2. Dar în figură se vede că $b = a \cos \alpha$, de unde $I_A = b^2 = a^2 \cos^2 \alpha = I_P \cos^2 \alpha$.

$I_p = a^2$

$I_a = b^2$

Avem însă două cazuri particulare:

-Cînd nicolii sînt paraleli, $\alpha = 0$ şi deci $\cos \alpha = 1$, atunci, $I_A = I_P \cos^2\alpha = I_P$, aşa se menţine aceeaşi intensitate;

-In cazul nicolilor încrucişaţi, cînd $\alpha = 90^o$ şi deci $\cos \alpha = 0$, rezultă că $I_A = \cos^2 \alpha = 0$. Intensitatea la ieşirea din analizor este nulă, cîmpul este întunecat.

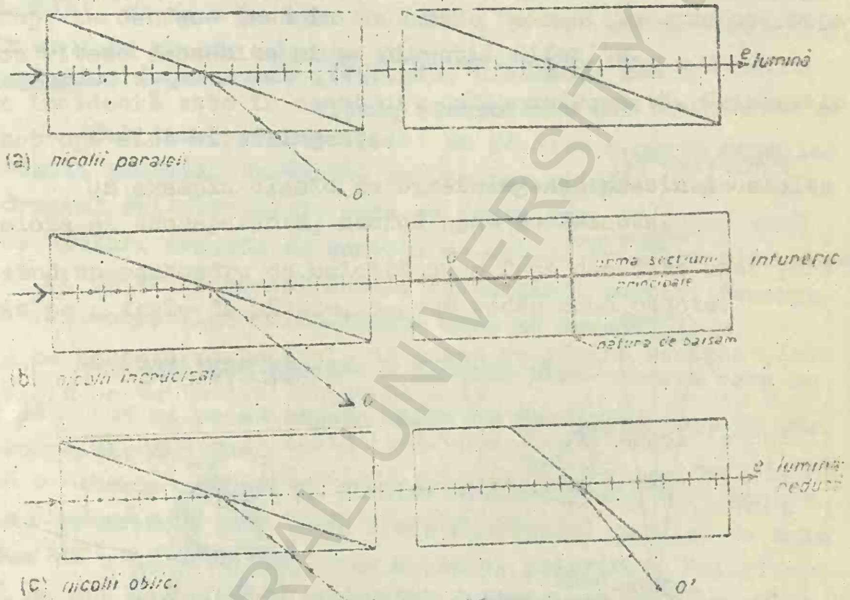


Fig 492

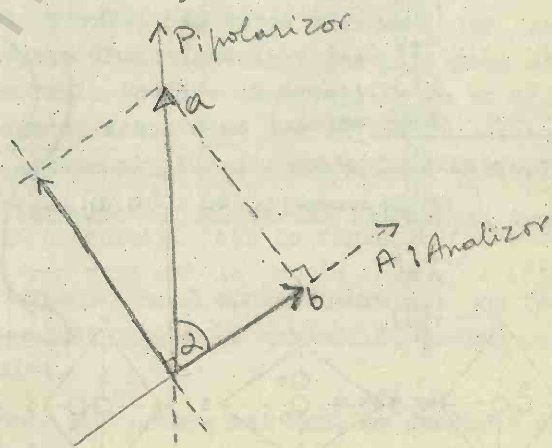


Fig 493

7. MICROSCOPUL POLARIZANT

Microscopul, în general, este un aparat care ne dă posibilitatea să vedem un obiect mărit de un număr mare de ori.

Spre deosebire de microscopul obişnuit (biologic etc.), microscopul polarizant este prevăzut, în plus, cu o serie de dispozitive care dau posibilitatea sa studiem cristalele în lumină polarizata.

În mod schematic (fig.494), microscopul polarizant este constituit din următoarele părţi:

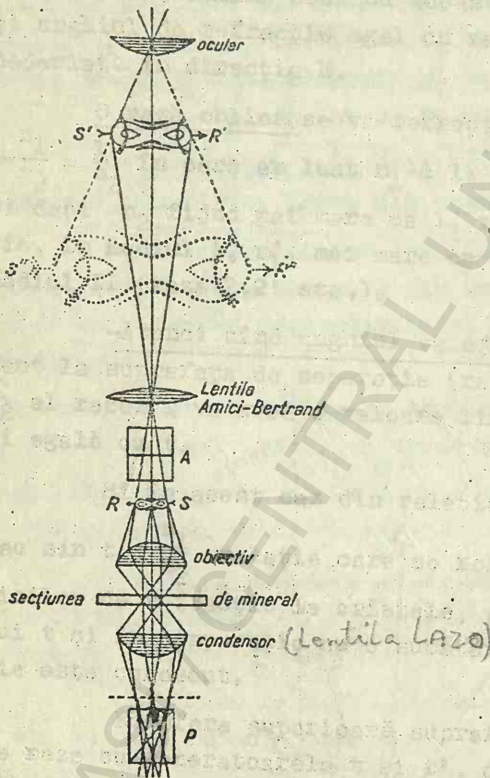


Fig. 494 a

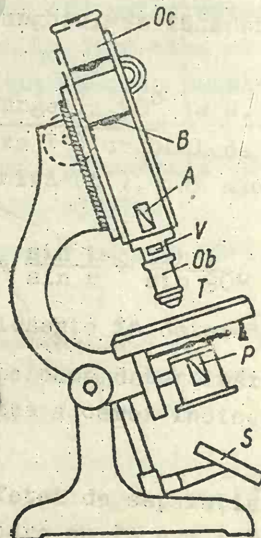


Fig. 494 b.

-Un tub cilindric de metal în care se montează o parte din dispozitivul optic al microscopului;

-Un sistem de lentile, aşezate la capătul inferior al tubului (spre obiectul de cercetat), care are efectul unei lentile convergente, dînd o imagine reală, mărită şi răsturnată a obiectului, numit obiectiv;

-Alt sistem de lentile, aşezate la capătul superior al tubului, de care se apropie ochiul pentru a privi imaginea, numit ocular; acesta măreşte imaginea reală, dînd o imagine virtuală.

-Sub tubul microscopului se găseşte o placă metalică circulară, gradată, prevăzută cu vernier şi găurită la mijloc (în dreptul obiectivului), care se poate roti în jurul axei microscopului. Aceasta se numeşte de obicei "platina microscopului" şi pe ea se aşează lamele cu secţiuni subţiri transparente ale corpurilor cristalizate care se cercetează.

-Mai jos, se găseşte o oglindă plan-concavă care se poate roti astfel ca să capete diferite înclinări faţa de axa microscopului;

-Intre oglindă şi platina microscopului este aşezat nicolul polarizor, prin care trece fasciculul paralel de raze trimise de oglindă, fiind, prin aceasta, polarizat. Polarizorului i se pot da diferite înclinări faţă de axa microscopului;

-Deasupra obiectivului, în tubul microscopului, se află analizorul în poziţie încrucişată. El poate fi scos din tubul microscopului pentru a se face observaţiile cu un singur nicol, polarizorul, ceea ce este, după cum am văzut, acelaşi lucru ca şi cum s-ar cerceta cristalul între nicoli paraleli. Prin introducerea analizorului în tub se fac observaţii între nicoli încrucişaţi.

Tot cu analizorul în tubul microscopului se pot face şi observaţiile între nicoli înclinaţi schimbînd, pentru aceasta, poziţia polarizorului.

Cu dispozitivele prezentate mai sus, se studiază cristalele în lumină paralelă.

Pentru studiul în lumină convergentă, microscopul mai este prevăzut cu două lentile:

-o lentilă convergentă, mai bine zis,un sistem de lentile, aşezat între polarizor şi platina microscopului, care se numeşte condensor sau lentila Lazo. Aceasta serveşte la concentrarea fascicolului;

-o lentilă ajutătoare, care măreşte şi mai mult imaginea dată de obiectiv şi ocular, acum destul de mică, din cauza concentrării fascicolului. Aceasta se numeşte lentila Amici Bertrand şi este aşezată între analizor şi ocular.

In capătul de jos al tubului, între obiectiv şi analizor, se găseşte o deschidere cu direcţia NV-SE, în care se pot introduce pentru anumite observaţii, nişte dispozitive speciale numite compensatoare.

-Tubul microscopului şi celelalte piese care nu-i apaţin, sînt prinse de un stativ metalic greu, ca să aibă stabilitate. Pentru a putea fi apropiat sau depărtat de obiectiv, tubul este prins de stativ printr-o cremalieră prevăzută cu două şuruburi; un şurub pentru mişcarea mare (repede) şi altul pentru mişcarea înceată. Acest de-al doilea şurub este prevăzut cu o rozetă gradată în diviziuni mici,care măsoară pasul în mişcarea pe verticală. El se numeşte, de aceea, şurub micrometric.

La un microscop se folosesc mai multe obiective şi oculare pentru măriri diferite ale imaginei.
De obicei sînt obiective care măresc de la 3 la 90 ori şi oculare care măresc de la 4 la 15 ori.

Mărirea totală a imaginii este dată de produsul dintre puterea de mărire a obiectivului şi a ocularuluicare se folosesc împreună;în exemplu nostru, pînă la 1350 ori.

CRISTALOGRAFIA FIZICA

A. OPTICA CRISTALELOR.

XXI.

PROPAGAREA LUMINII PRIN CRISTALE.

Din punct de vedere optic, sînt izotrope cristalele din sistemul cubic și anizotrope, cristalele din celelalte sisteme. Un punct luminos dintr-un corp cristalin, intrînd la mișcare, își va propaga vibrațiile cu aceeași viteză în toate direcțiile, sau cu viteze diferite pe diferitele direcții, după cum corpul este izotrop sau anizotrop.

Dacă după unitatea de timp unim capetele vectorilor ce reprezintă distanța pînă la care s-a propagat această vibrație, vom obține o suprafață înconjurătoare care se numește suprafață de undă.

1. PROPAGAREA LUMINII ÎN CRISTALELE IZOTROPE

La un cristal din sistemul cubic suprafața de undă va fi o sferă (fig. 495) iar vectorul Om, care este raza acestei sfere inițiale, reprezintă viteza de propagare a undei. După Huyghens, fiecare punct de pe această sferă va deveni un nou centru de vibrație, astfel că vibrația se va propaga mai departe, tot după suprafețe sferice, care au ca suprafață înconjurătoare tot o sferă. Această sferă concentrică este tot o suprafață de undă.
Cu cît propagarea se face mai departe, cu atît suprafața înfășurătoare are o rază de curbură mai mare, ce tinde infinit.

O porțiune mm' din suprafața înconjurătoare va putea fi considerată, în această situație, ca fiind plană, deoarece se confundă cu planul de tangență la sferă în acest punct (PP).

Această suprafață se numește undă plană sau front de

undă, iar dreapta care unește centrul de vibrație O cu punctul de contact (m) al planului tangent la sferă reprezintă direcția de propagare a undei.

Unda plană este perpendiculară pe direcția de propagare și se propagă paralel cu ea însăși.

PROPAGAREA LUMINII

IN CRISTALE IZOTROPE

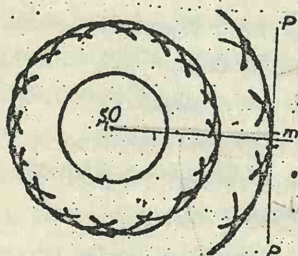


Fig. 495 a

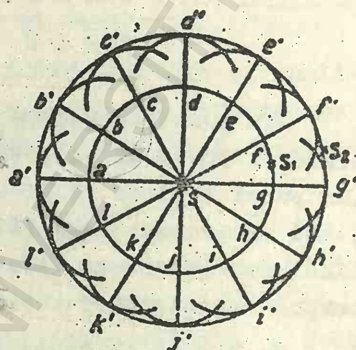


Fig. 495 b

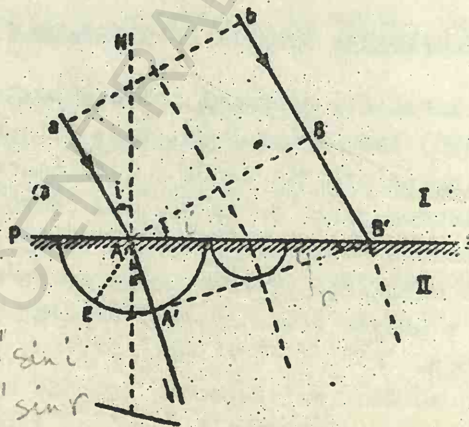


Fig. 495c

$BB' = v_1 t = AB' \sin i$

$AA' = v_2 t = AB' \sin r$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r}$$

2. IN CRISTALELE ANIZOTROPE

Aici lumina sufere dubla refracţie. Raza de lumină care pătrunde în cristal se desface în cele două raze, raza ordinară şi raza extraordinară, cu viteze şi direcţii de propagare diferite.

Cristalele din categoria mijlocie şi inferioară de singonii sînt în general, birefringente, dar există în aceste cristale şi direcţii de monorefringenţă în care razele de lumină nu suferă dubla refracţie.

Direcţiile de monorefringenţă din cristalele anozotrope, constituie axele lor optice. Din acest punct de vedere, se deosebesc două categorii de cristale anizotrope:

Cristalele din categoria mijlocie de singonii au o singură direcţie de monorefringenţă, care coincide cu axa principală de simetrie, deci o singură axă optică; sînt cristale uniaxe. (L^3, L^4, L^6).

In cristalele din categoria inferioară de singonii sînt două direcţii de monorefringenţă deci două axe optice; acestea sînt cristale biaxe.

2.1. Cristalele uniaxe

(categorie mijlocie de singonii $(L^3 L^4 L^6)$)

a) Rază ordinară, rază extraordinară

Pe orice direcţie, afară de direcţia axei optice, raza de lumină care pătrunde într-un cristal din categoria mijlocie de singonii, sufere dubla refracţie, se descompune în două raze polarizate care au caracter diferit:

Una, care se supune legilor Snelius-Descartes, se propagă cu aceeaşi viteză în toate direcţiile, a cărei suprafaţă de undă, ca şi de indici este o sferă, ca la cristalele izotrope, se numeşte rază ordinară.

Alta, care nu se supune legilor Snelius-Descartes, se

refractă chiar în cazul unei incidențe perpendiculare pe fața cristalului și se propagă cu viteze diferite pe diferitele direcții din cristal, avînd deci și indici de refracție diferiți. Aceasta este raza extraordinară.

Variația vitezelor ca și a indicilor de refracție este continuă, de la un minim la un maxim. Suprafața de undă, ca și suprafața de indici, este un elipsoid de rotație, cu două axe, din care una este și axă optică, direcție de monorefringență.

Ea este perpendiculară pe secțiunea circulară a elipsoidului.

b)Semnul optic

Pe direcția axei optice (direcția de monorefringență), viteza de propagare a razei extraordinare (Ve) este egală cu a razei oridnare (Vo). In fapt cele două raze se confundă;aici nu s-a produs dubla refracție.

Pe direcții perpendiculare și pe alte direcții decît cea a axei optice, viteza razei extraoridnare este diferită însă de cea a razei ordinare.

Cristale uniaxe optic pozitive

Dacă viteza razei extraordinare este mai mică decît viteza razei ordinare, se spune că aceste cristale sînt optic pozitive.

Dubla suprafață de undă

Suprafața de undă a razei extraordinare este un elipsoid alungit (fig.496), a cărui axă mare este egală cu diametrul suprafeței sferice de undă a razei ordinare, ce îmbracă elipsoidul. Această axă este în același timp și axa optică a cristalului. Ea unește punctele de tangență (AA) ale celor două suprafețe.

Secțiunea circulară, (CC) este perpendiculară pe axa optică, AA.

Secțiunea eliptică, care cuprinde axa optică, se numește secțiune principală. O astfel de secțiune principală es-

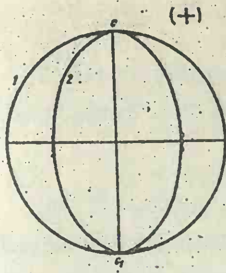


Fig.496 a

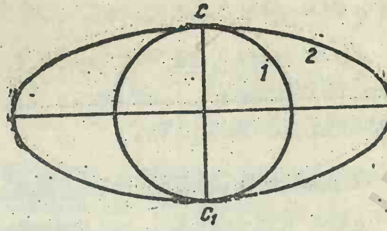


Fig.498 a

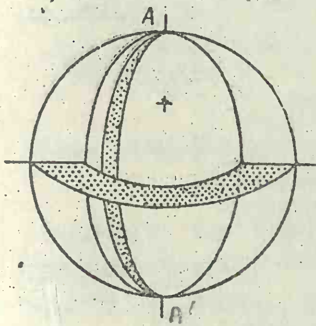


Fig.496

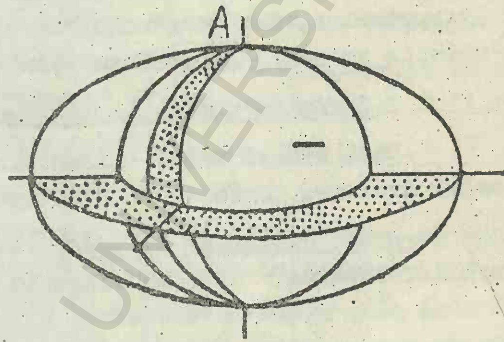


Fig.498 b

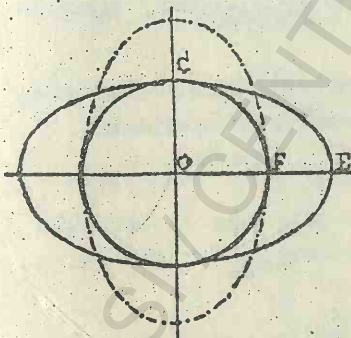


Fig.497

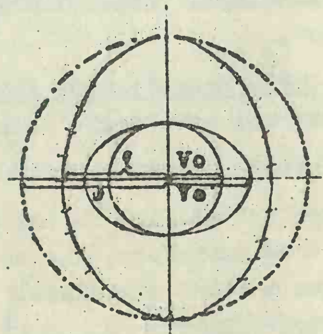


Fig.499

te şi cea din planul desenului. (o infinitate de plane principale)

* Raza ordinară vibrează într-un plan perpendicular p secţiunea principală, iar raza extraordinară vibrează în planul secţiunii principale.

-Dubla suprafaţă de indici.

Aici elipsoidul va îmbrăca sfera, întrucît indicele razei extraordinare, $\varepsilon = \frac{1}{V_e}$ este mai mare decît indicele razei ordinare, $\omega = \frac{1}{V_o}$ (fig.497).

Elipsoidul va avea o formă turtită. Axa optică (AA) va uni de asemenea cele două puncte de tangenţă, ale sferei şi elipsoidului, iar secţiunea circulara (CC) a elipsoidului de rotaţie va ocupa aceeaşi poziţie, perpendiculară pe axă.

d) Cristale uniaxe, optic negative $V_e > V_o$

Dacă viteza razei extraordinare este mai mare decît a celei ordinare, cristalele sînt optic negative.

-Dubla suprafaţă de undă. Aici, suprafaţa de undă a razei extraordinare este un elipsoid turtit (fig.498) a cărui axă mică este egală cu diametrul sferei ce reprezintă suprafaţa de undă a razei ordinare. Elipsoidul îmbracă sfera.

Direcţia care uneşte punctele de tangenţa ale elipsoidului şi sferei este de asemenea axă optică a cristalului (AA), iar secţiunea perpendiculară pe ea (CC), este o secţiune circulară.

-Dubla suprafaţă de indici. Indicele razei ordinare, $\omega = \frac{1}{V_o}$ fiind mai mare decît indicele razei extraordinare, $\varepsilon = \frac{1}{V_e}$ în acest caz sfera va îmbrăca elipsoidul (fig.499).

Axa optică (AA) va uni şi aici punctele de tangenţă ale celor două suprafeţe, iar secţiunea perpendiculară pe ea (CC) va avea o forma circulară.

-Indicatricea. Fresnel, luînd indicii de refracţie, nu în lungul direcţiei de propagare a razei, ci perpendicular pe această direcţie, în azimutul de vibraţie al razei, a obţinut o suprafaţă unică, numită indicatrice.

-Cristalul uniax pozitiv, va avea o indicatrice în

$V_e < V_o$
$\varepsilon > \omega$

formă de elipsoid de rotație alungit, cu $\varepsilon > \omega$ (fig.500).

-Cristalul uniax negativ va avea indicatricea de forma unui elipsoid turtit, cu $\varepsilon < \omega$ (fig.501).

In ambele cazuri, axa optică va coincide cu ε ,va fi axa de rotație a elipsoidului și va coincide cu axa principală a cristalului din categoria mijlocie de singonii (L^3, L^4, L^6).

Orice secțiune care cuprinde axa optică este o secțiune principală a indicatricei.

Ca și la dublele suprafețe arătate mai sus și la indicatrici, există o infinitate de secțiuni principale.

Indicii de refracție se însemna de obicei cu (ng) (grand = mare, în l.franceză) și (np) (petit = mic, în l.franceză).

In cazul cristalelor uniax pozitive, ng = ε ; în cazul cristalelor uniax negative, np = ε .

O secțiune oarecare în indicatrice este, în general, o elipsă în care diametrele sale reprezintă direcțiile de vibrație și mărimile indicilor de refracție, ω și ε , ai celor două raze ce parcurg cristalul într-o direcție perpendiculară pe planul elipsei.

Pentru valorile intermediare, indicele de refracție al razei extraordinare se însemnă cu ε' și acesta variază între mărimile lui ε și ω .

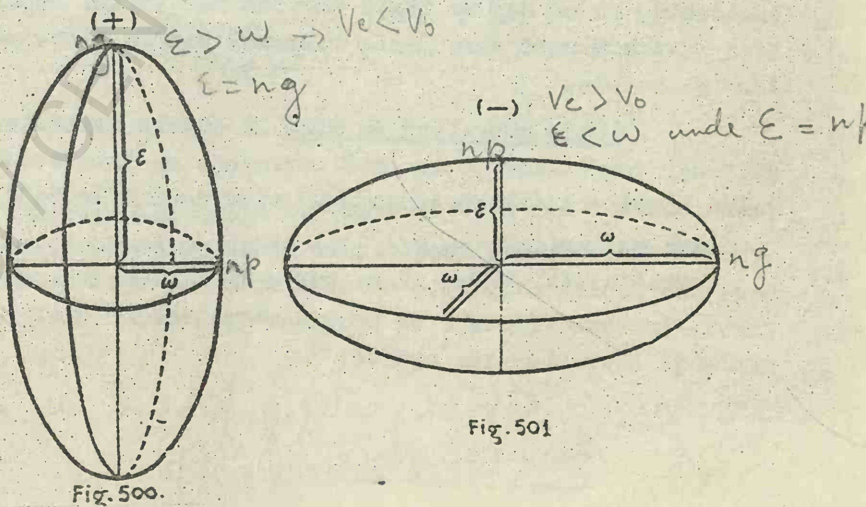


Fig.500.

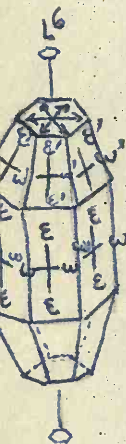
Fig.501

e)Poziția indicatricei la cristalele uniaxe este legată direct de simetria care caracterizează categoria mijlocie de singonii:

o singură axă de ordin superior și relația axială a:a:c.

Astfel, în sistemul trigonal, axa optică va coincide cu axa de simetrie L^3 (fig.502), în sistemul tetragonal va coincide cu L^4 (fig.503).și în sistemul hexagonal, cu L^6 (fig.504).

Secțiunea perpendiculară pe axa optică va fi o secțiune circulară.



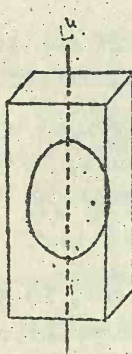


Fig.503

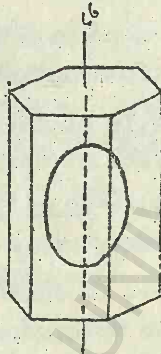


Fig.504

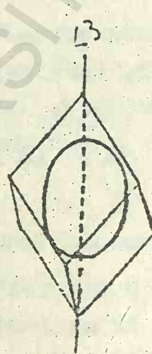


Fig.502

...nacoid
pir. hexagonală
...isma "

2.2.Cristale biaxe. (optice) [birefringente)

In cristalele din categoria inferioară de singonii,nici una din cele două raze polarizate, în care se descompune raza incidentă, nu se supune legii Snelius Descartes. Ambele sînt raze extraordinare care însă, vibrează tot în plane perpendiculare între ele.

a)Dubla suprafață de undă la aceste cristale, este mult mai complicată. Cele două suprafețe se intersectează în patru puncte care sînt opuse două cîte două (fig.505).

Cele două direcții care unesc punctele opuse de atingere ale dublei suprafețe de undă sînt direcții de monorefringență, în care vitezele de propagare ale celor două raze (extraord.) sînt egale și deci sînt axe optice.

Deci cristalele din categ. inferioară de singonie au 2 axe optice. (A_1), (A_2).

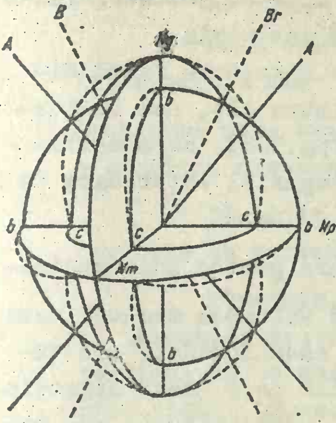


Fig. 505 a

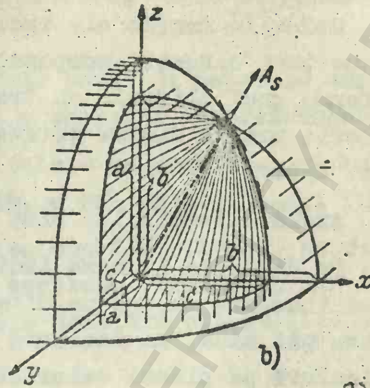


Fig. 505 b

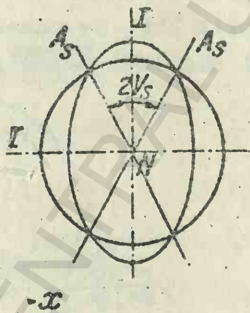


Fig. 505 c.

b)<u>Dubla suprafață de indici</u>, construită cu inversul celor două raze (indicii de refracție), va fi similară cu dubla suprafață de undă, așa cum am văzut și la cristalele uniaxa, adică tot o figură complicată.

c)<u>Indicatricea</u>, în schimb, care este o suprafață unică, simplă, ne dă posibilitatea să înțelegem clar comportarea razelor care pătrund în cristalele din această categorie.

Valorile maxime ale indicilor de refracție fiind diferite, pe trei direcții perpendiculare între ele, dau indicatricei forma unui elipsoid cu trei axe (fig.506), care satisface relația axială dintre parametrii categoriei inferioare de singonii, a≠b≠c.

Axele elipsoidului sînt axe binare pentru indicatrice.

Pe direcția în care indicele are valoarea cea mai mare, acesta se însemnă cu ng; pe direcția în care indicele are valoarea cea mai mică, se însemnă cu np, iar pe a treia direcție, perpendiculară pe planul celorlalte două, unde indicele are valoare mijlocie, se însemnă cu nm (moyen = mijlociu).

Axele elipsoidului, ng, nm, np, se numesc și axe de simetrie optică.

Secțiunile care cuprind cîte doi din cei trei indici de refracție, reprezentați prin axe, se numesc secțiuni principale. Aici avem numai trei secțiuni principale: ng - np, ng - nm, nm - np (fig.507).

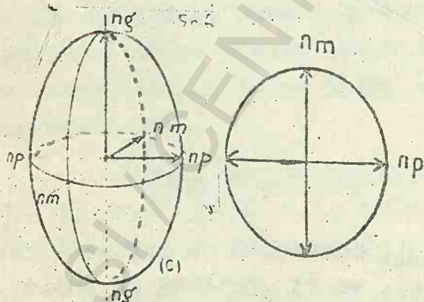


Fig. 506

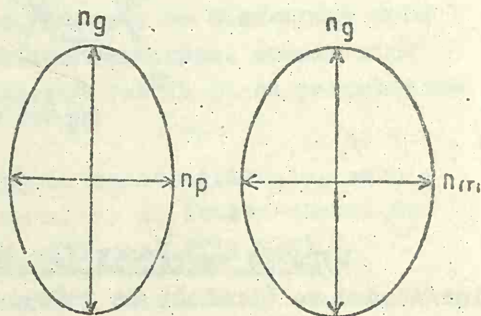


Fig. 507

→ stop

In intervalele ng - np, ng - nm şi nm - np, indicii au valori intermediare între aceştia.

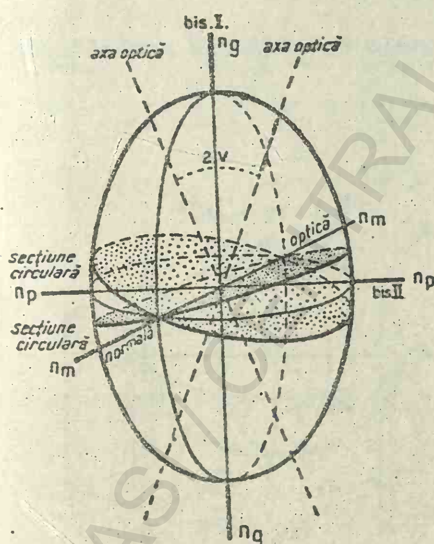
După cum se vede, între ng şi np se găseşte o valoare intermediară nm.

Secţiunea care cuprinde acest punct şi capetele axei nm este o secţiune circulară, deci o secţiune monorefringentă.

Direcţia perpendiculară pe secţiunea circulară este o direcţie de monorefringenţă, o axă optică (A_2A_2, fig.5o8).

Simetric, în partea opusă a elipsei, se repetă aceeaşi situaţie; apare a doua secţiune circulară, iar direcţia perpendiculară pe aceasta, ca a doua axă optică (A_1A_1). Cristalele sînt optic biaxe.

Secţiunea principală ng - np, care cuprinde axele optice, se numeşte planul axelor optice, iar direcţia nm, perpendiculară pe acesta se mai numeşte şi normală optică.



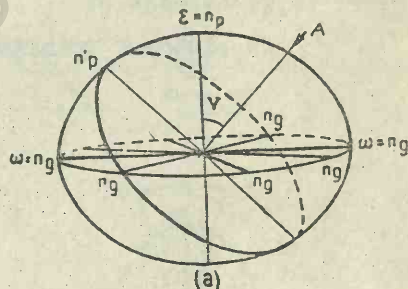


Fig. 5o8

d) Semnul optic al cristalelor biaxe

Cele două axe optice determină, prin intersecția lor, două feluri de unghiuri: ascuțite și obtuze. Unghiul ascuțit se numește unghiul axelor optice și se notează cu 2V. Dreapta care înjumătățește acest unghi se numește bisectoare ascuțită iar cea care înjumătățește pe cel obtuz, bisectoare obtuză.

Fiecare din aceste bisectoare poate coincide cu ng sau np.

Atunci cînd bisectoarea ascuțită coincide cu ng, cristalul este considerat optic pozitiv, iar atunci cînd bisectoarea ascuțită coincide cu np, cristalul este considerat optic negativ (fig.509 a b și c,d).

e) Poziția indicatricei cristalelor biaxe, este de asemenea legată de simetria sistemului cristalin.

In sistemul rombic, axele de simetrie optică coincid cu cele 3 axe de simetrie L^2 ale clasei planaxiale (fig.510).

In sistemul monoclinic, una din axele de simetrie optică coincide cu axa L^2 și este perpendiculară pe planul de simetrie (fig.511).

In sistemul triclinic, axele de simetrie optică deci

(np, nm, ng)

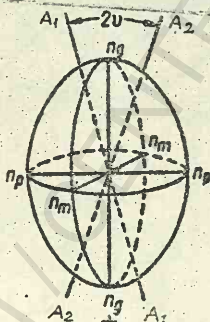


Fig.509 a

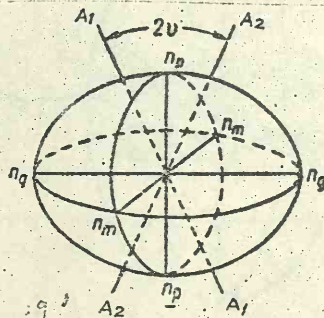


Fig.509 b.

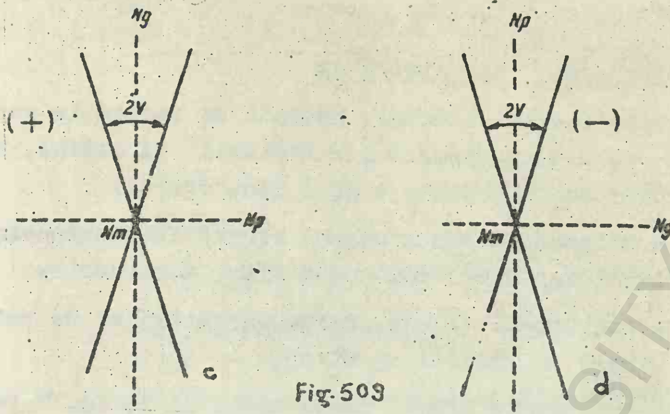


Fig. 509

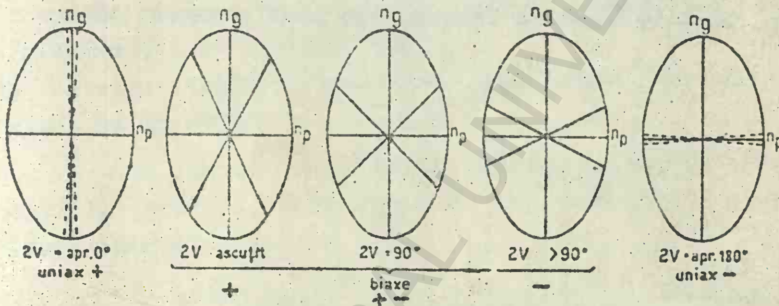


Fig. 509

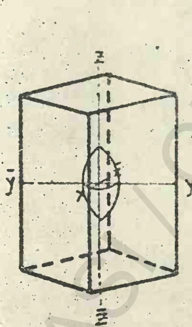


Fig. 510

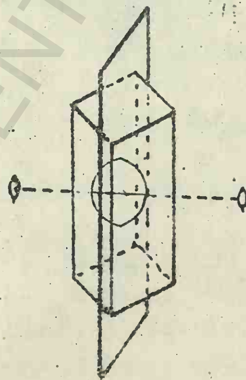


Fig. 511

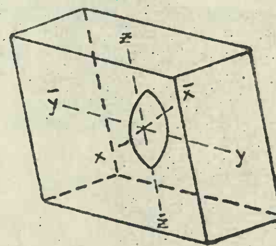


Fig. 512

şi indicatricea, au o poziţie oarecare (fig.512).

f) Dispersia indicatricelor

Pentru acelaşi cristal, indicii de refracţie variază cu lungimea de undă a diferitelor radiaţii şi astfel, pentru fiecare culoare va corespunde o altă indicatrice:

-La cristalele din sistemul cubic indicatricele diferitelor radiaţii vor avea forma unor sfere concentrice.

-La cristalele uniaxe, forma elipsoizilor de rotaţie variază în raport cu indicii ng şi np.

-La cristalele biaxe, poate varia şi forma elipsoidului (în raport cu valoarea indicilor (ng, nm, np) şi poziţia axelor optice, care depinde de valoarea indicilor principali, ng şi np, care variază cu lungimea de undă a radiaţiilor.

5.

C R I S T A L O G R A F I A   F I Z I C A

A. O P T I C A   C R I S T A L E L O R.

XXII.

S T U D I U L   C R I S T A L E L O R   L A   M I C R O S C O P U L   P O L A R I Z A N T

La microscopul polarizat se studiază cristalele transparente în secţiuni subţiri, iar cristalele opace în secţiuni lustruite, prin reflexie
In primul rînd ne vom ocupa de studiul cristalelor prin transparenţă, în secţiuni subţiri.
Pe asemenea secţiuni, cristalele se studiază în lumină paralelă şi în lumină convergenţă.

In lumină paralelă se fac observaţii cu nicoli paraleli, practic cu un singur nicol, polarizorul şi cu nicoli încrucişaţi.

1. STUDIUL CRISTALELOR IN LUMINA PARALELA

1.1. Cu un singur nicol

Se studiază în acest mod, forma geometrică a cristalului, clivajul, spărturile, incluziunile refringenţa, culoarea, pleocroismul şi aureolele pleocroice.

a. Forma geometrică a cristalelor

Conturul cristalului poate da uneori indicaţii asupra simetriei sale, atunci cînd prezintă forme poligonale cît de cît regulate. De exemplu, dacă într-o secţiune găsim cristale cu contur dreptunghiular şi în formă de paralelogram, acestea indică sistemul monoclinic; dacă în-

tîlnim secţiuni dreptunghiulare şi patrate sau ditetragonale, acestea indică sistemul tetragonal; contururile dreptunghiulare sau rombice şi hexagonale sînt indicatoare pentru sistemul hexagonal ş.a.m.d.

De asemenea, pentru unele cristale sînt caracteristice forme aciculare, columnare, prizmatice, izometrice etc., care pot fi întîlnite în secţiunile subţiri şi, alături de alte proprietăţi, dau elemente pentru identificarea lor.

b. Clivajul

In cazul cînd secţiunea intersectează feţele de clivaj ale cristalului, pe suprafaţa sa se vor distinge nişte linii, mai accentuate sau mai slabe, după calitatea clivajului.

Orientarea acestor linii poate fi paralelă cu laturile cristalului, cum se întîmplă, de ex., în cazul cristalelor de muscovit sau, făcînd unghiuri diferite de 90° cu laturile cristalului, adică se pot intersecta oblic între ele.

Aşa de ex., la piroxenul augit urmele de clivaj se intersectează după unghiuri de 87°, respectiv 93°, iar la amfibolul hornblendă, după unghiuri de 124°, respectiv 56° (fig.513 a,b,c.).

c. Spărturile

Se observă, la unele cristale, linii neregulate, dispuse pe direcţii diferite. Acestea pot avea grosimi diferite; pot fi mai puternice sau mai slabe. Ele reprezintă spărturi sau plesnituri ale cristalelor şi sînt caracteristice numai pentru anumite minerale sau substanţe, cum sînt de ex. pentru olivină, pe cînd la altele nu pot fi întîlnite niciodată (fig.514) şi aceste spărturi pot fi indicatoare în determinarea cristalului.

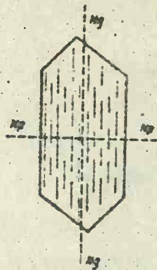


Fig. 513a

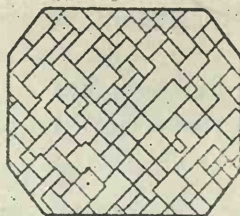


Fig. 513 b

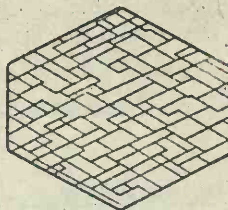


Fig. 513 c

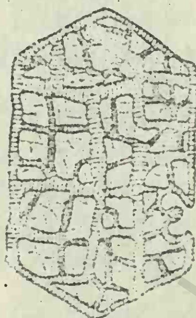


Fig. 514.

d. Incluziunile

In timpul creşterii cristalelor se pot prinde în masa lor diferite substanţe străine, care constituie incluziunile.

Incluziunile pot fi gazoase, gazoase-lichide, sau solide.

Cu ajutorul microscopului se poate stabili în secţiunile subţiri prezenţa, natura şi forma acestor incluziuni.

- Incluziunile gazoase se prezintă sub forma unor bule cu relief slab şi uniform.

- Incluziunile lichid-gazoase se prezintă sub forma unor bule neomogene, în care faza lichidă are un relief mai puternic decît cea gazoasă. Aşa se pot observa la cuarţ zone cu incluziuni gazoase sau lichid-gazoase (fig.515).

- Incluziunile solide se prezintă sub forma unor fragmente de cristale cu orientare şi proprietăţi diferite de ale cristalului secţionat (fig.516).

Se înţelege că mineralul sau substanţa din incluziuni a cristalizat mai devreme decît cristalul respectiv şi,prin determinarea lui, se poate deci, stabili şi ordinea de cristalizare a celor două corpuri.

- Alteraţii. Alteori, cristalul unic,prezintă porţiuni cu proprietăţi diferite, fără ca acestea să constituie corpuri străine. Este vorba de transformarea chimică a mineralului primar, într-o fază ulterioară cristalizării sale,cînd acesta a ajuns în alte condiţii de echilibru fizico-chimic.

Aceasta constituie alterarea mineralului şi este de cele mai multe ori, uşor observată la microscop şi caracteristică (fig. 517). Astfel se întîlneşte uneori, de ex., la feldspţi, dar niciodată la cuarţ.


Fig. 515

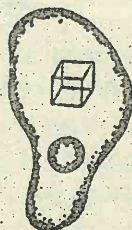

Fig. 516


Fig. 517

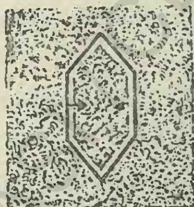
Intrucît este vorba totuşi, de minerale diferite, cele mai noi sînt considerate şi ca incluziuni secundare în masa mineralului primar.

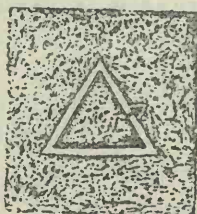
e. Refringenta

Pe secţiunile subţiri, la microscop cristalele cu indice de refracţie mic prezintă o suprafaţă netedă, un relief slab, pe cînd cele cu indice mare de refracţie, prezintă un relief pronunţat, o suprafaţă aspră, aşa numita suprafaţă şagrinată.

Datorită reflexiei totale, pe marginea cristalelor se formează o dungă luminoasă care se numeşte şi franja lui Becke.
Cu ajutorul franjei lui Becke se determină indicele de refracţie relativ astfel:

Avînd în secţiune mai multe cristale de minerale sau substanţe, la contactul lor, franja lui Becke se va deplasa spre mineralul cu indicele de refracţie mai mare, atunci cînd ridicăm tubul microscopului (fig.518). Dacă cunoaştem indicele de refracţie al unuia din cele două cristale, vom aprecia, comparativ, indicele celuilalt cristal în contact.


Fig. 518 c


Fig. 518 b

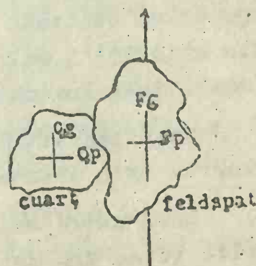


Fig. 518 d

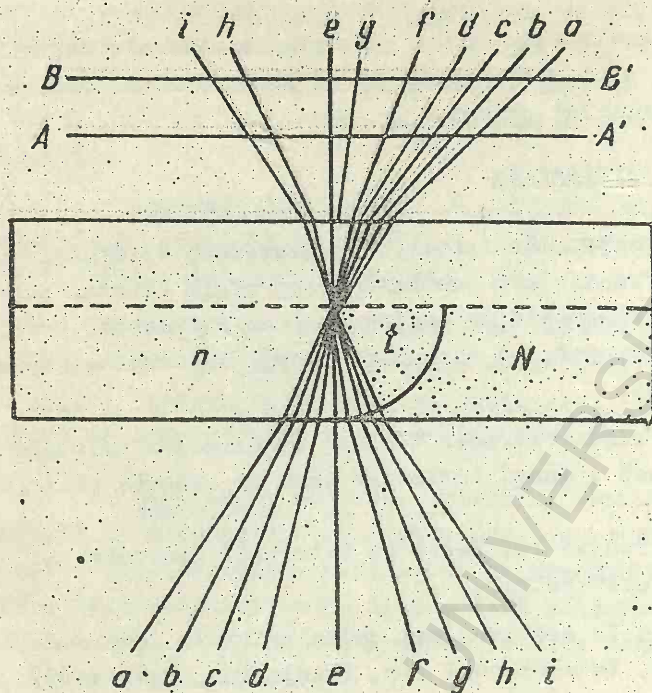


Fig. 518 a.

f. Culoarea şi policroismul

In secţiuni subţiri mineralele apar incolore şi transparente, colorate diferit sau opace. Culoarea se datoreşte absorbţiei selective a radiaţiilor din spectrul care constituie lumina albă.

Dacă radiaţiile componente sînt la fel absorbite la trecerea prin cristal, acesta apare incolor şi transparent.

Dacă unele radiaţii monocromatice din spectru sînt absorbite total sau mai puternic decît altele, mineralul va căpăta culoarea rezultată din compunerea radiaţiilor ne-absorbite.

Dacă toate radiaţiile sînt complet absorbite, mineralul apare opac.

Atunci cînd pe diferite direcţii din cristal sînt absorbite diferite radiaţii din spectru, uneori şi cu intensităţi diferite, apar culori diferite pe fiecare direcţiune.

Atunci cînd în diferite direcţii sînt absorbite aceleaşi radiaţii, dar cu intensităţi diferite, se menţine aceeaşi culoare, dar cu intensităţi diferite.

Ca orice proprietate optică, culoarea este o proprietate vectorială continuă.

Cristalele izotrope (sistemul cubic) apar uniform colorate în orice direcţie; la rotirea secţiunii cu platina microscopului, se menţine aceeaşi culoare.

La cristalele anizotrope culoarea variază cu direcţiunea, după poziţia axelor indicatricei.

- In cazul cristalelor uniaxe, în secţiunile tăiate paralel cu axa optică, apar două culori caracteristice:

- Culoarea care apare cînd axa optică este perpendiculară pe planul de vibraţie al polarizorului şi care se numeşte culoarea de bază, corespunde razei ordinare. Această culoare apare şi la secţiunile perpendiculare pe axa optică.
La rotirea platinei microscopului, culoarea rămîne neschimbată.

- Culoarea care apare în aceeaşi secţiune, cînd este orientată cu axa optică în direcţia de vibraţie a polarizorului, corespunde razei extraordinare.

Cele două direcţii din cristal corespund cu axele ng şi np ale indicatoricei, după cum cristalul este optic pozitiv sau optic negativ.
Culorile caracteristice se mai numesc de aceea şi culori axiale.

Apariţia acestor două culori caracteristice constituie fenomenul de dicroism.

Intre aceste două direcţii, la rotirea platinei microscopului, apar culori intermediare.

Un exemplu interesant de dicroism prezintă mineralul beril, $(Si_6O_{18})Al_2Be_3$, la care fenomenul poate fi observat şi cu ochiul liber; pe o direcţie, acesta prezintă culoarea verde, iar pe direcţia perpendiculară, culoarea albastră.

Berilul, cristalizat în sistemul hexagonal, este uniax negativ. La microscop, pe secţiunea paralelă cu axa optică, se observă culoarea verde în direcţia np,a axei optice, care corespunde cu raza ordinară ω şi culoarea albastră în direcţia ng, perpendiculară pe axa optică, ce corespunde cu axa extraordinară ε.

In general fenomenul se numeşte policroism sau pleucroism.

Policroismul se exprimă printr-o relaţie, "formula de absobţie", care în acest caz este $\omega > \varepsilon$.

- La cristalele biaxe colorate, se disting trei culori caracteristice, corespunzătoare celor trei axe ale indicatricei: ng, nm şi np.

Se spune că aceste cristale sînt tricroice.

Un exemplu clasic de tricroism se întîlneşte la mineralul biotit sau mica neagră.

Biotitul cristalizează în sistemul monoclinic şi prezintă, la microscop, un policroism foarte puternic.

Pe direcţia ng, care corespunde cu direcţia urmelor de clivaj, prezintă o absorbţie puternică şi culoarea brun închis pînă la negru.

Pe direcţia nm prezintă o absorbţie mijlocie şi o culoare brun roşcată.

Pe direcţia np biotitul prezintă o absorbţie slabă şi culoarea galben pal.

Formula de absorbţie este deci, ng > nm > np.

Desigur că, în mod riguros, toate cristalele anizotrope sînt policroice; cele optic uniaxe, dicroice, cele optic biaxe, tricroice. Practic vorbind însă, la unele din aceste cristale, variaţiile de culoare pe diferite direcţiuni sînt atît de slabe, încît ochiul nu le percepe. In mod curent, sînt considerate policroice, numai acelea care prezintă variaţii marcante de culoare pe diferitele direcţiuni.

Culoarea, intensitatea culorii şi culorile caracteristice date de policroismul unor minerale, ajută la determinarea lor.

g.- Aureolele policroice.

Unele minerale prezintă mici incluziuni de minerale străine, în jurul cărora se formează nişte pete circulare cu policroism foarte pronunţat. Acestea se numesc aureole policroice şi se întîlnesc la biotitul unor granite vechi, la hornblende etc.

Se menţionează, ca minerale de incluziune, zirconul, rutilul, titanitul etc.

Aureolele policroice sînt atribuite deranjamentelor produse în reţeaua mineralelor gazdă de către radiaţiile radioactive.
Cum nici unul din elementele majore ale mineralelor de incluziune nu are izotopi radioactivi, rezultă că elementele radioactive sînt cuprinse în reţeaua acestor minerale ca substituenţi izomorfi.
De altfel este bine cunoscută, de ex., prezenţa în cantităţi importante, ca element minor a toriului în zircon şi în alte minerale de incluziune.

1.2. Studiul cristalelor în lumină paralelă cu nicoli încrucişaţi

In modul acesta se fac, mai ales, următoarele observaţii: se stabileşte izotropia sau anizotropia cris-

talelor;se determină extincţia cristalelor anizotrope ; se observă maclele ; se studiază culorile de birefringenţă.

a. Izotropia sau anizotropia cristalelor

Cristalele izotrope au indicatricea sferică şi deci, orice secţiune a ei este circulară; toate direcţiile sînt direcţii de monorefringenţă.

Raza care vine de la polarizor, trece nedeviată prin cristalul izotrop. Ajunsă la analizorul, a cărui secţiune este aşezată perpendicular pe direcţia sa de vibraţie, este eliminată.Cîmpul microscopului rămîne întunecat.

La rotirea platinei microscopului, în calea razei ce vine de la polarizor, apar alte direcţii de vibraţie în cristal, dar toate sînt echivalente şi permit deasemenea trecerea razei polarizate tot cu planul de vibraţie al nicolului polarizor.
Pe orice direcţie,raza trece cu aceeaşi orientare a planului de vibraţie, perpendiculară pe secţiunea analizorului şi deci este eliminată.
Cîmpul microscopului rămîne tot timpul întunecat.

- La cristalele anizotrope nu se întîmplă acest lucru decît în cazul secţiunilor circulare, care sînt aici, secţiunile perpendiculare pe o axă optică. La cristalele uniaxe există o singură direcţie de monorefringenţă, perpendicular pe care, secţiunile de cristal se comportă ca secţiunile cristalelor izotrope.

Toate celelalte secţiuni sînt eliptice. Cele două axe ale elipselor sînt direcţiile de vibraţie ale celor două raze în care s-a descompus raza incidentă la pătrunderea sa în cristal.

Numai atunci cînd aceste direcţiuni coincid cu direcţiile de vibraţie din nicoli,cristalul apare întunecat; în rest, cristalul apare luminat.

Intr-o rotire de 360° direcţiile de vibraţie din cristal vor coincide de patru ori cu direcţiile de vibraţie

ale nicolilor şi deci de patru ori, cristalul se va întuneca şi lumina alternativ.

b. Extincţia cristalelor

Poziţia pe care o are cristalul atunci cînd apare întunecat, se numeşte poziţie de extincţie.

Ea este determinată de poziţia celor două direcţii de vibraţie din cristal în raport cu liniile sale geometrice (muchi, urme de clivaj etc.).

Pentru a stabili poziţia de extincţie, rotim platina microscopului pînă la extincţia maximă a cristalului, o fixăm în această poziţie şi scoatem analozorul. La extincţie, direcţiile de vibraţie din cristal coincid cu cele din nicoli, care sînt indicate de firele de reticul ale ocularului.
De obicei firul N-S arată direcţia din polarizor şi firul E-V pe cea din analizor.

Notăm diviziunile de pe platină şi vernier şi rotim cristalul pînă îl aducem paralel cu unul din firele reticulare (în gl. N-S). Citim din nou diviziunile, calculăm unghiul făcut de firul reticular cu cristalul în poziţia de extincţie.

Pentru a aşeza cristalul paralel cu un fir reticular, ne folosim de laturile cristalului, cînd conturul este geometric regulat, sau, mai adesea, de urmele de clivaj (fig.519 a,b). Firul reticular se aşează paralel cu aceste linii.

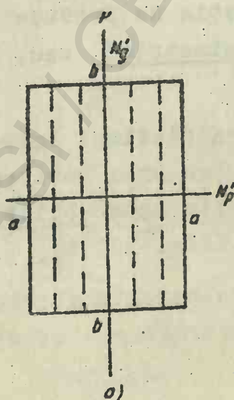


Fig. 519

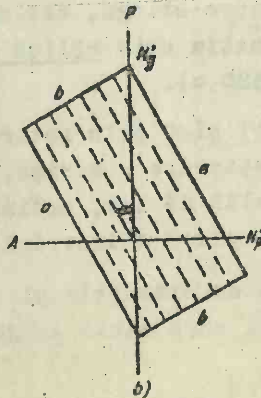


Fig. 519 b

Se deosebesc două cazuri:

- Liniile cristalului sînt perpendiculare pe unul din fire (deci paralele cu celălalt), şi atunci se spune că extincţia este dreaptă;

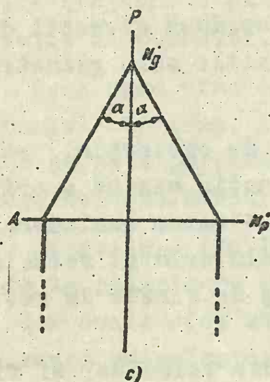


Fig. 520 a

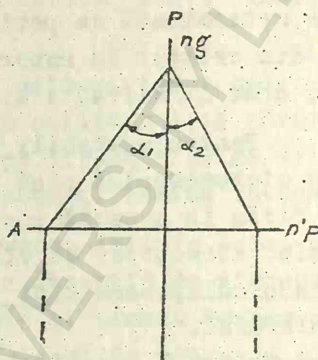


Fig. 520 b

- Liniile cristalului fac un unhi diferit de 90° cu firul reticular şi atunci extincţia este oblică (fig. 519 b).

Extincţia oblică, la rîndul ei poate fi de două feluri:

- Atunci cînd, rotind platina microscopului spre dreapta şi apoi spre stînga, extincţia se produce la acelaşi unghi, extincţia este oblică simetrică sau, simplu, simetrică (fig. 520 a).

- Atunci cînd prin rotirea platinei într-un sens, unghiul de extincţie are o mărime, iar prin rotirea în sensul opus are altă mărime, extincţia este oblică asimetrică sau mai simplu, asimetrică (fig. 520 b).

Poziţia de extincţie şi valoarea unghiului extincţie sînt indicaţii care ajută la determinarea cristalului, a simetriei sale.

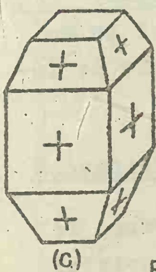
- La cristalele optic uniaxe, extincţia va fi dreaptă pe feţele de prizmă. Pe feţele de piramidă, extincţia va fi dreaptă în raport cu muchile de bază şi oblică simetrică în raport cu muchiile polare (concurente în vîrf). Tot extincţie simetrică se va produce şi pe feţele de romboedru în raport cu muchiile polare(fig.521 a,b).

- La cristalele optice biaxe extincţia va fi diferită la cele trei singonii:

In sistemul rombic, pe feţele paralele cu o axă de simetrie (prizme etc), extincţia va fi dreaptă, iar pe feţele înclinate faţă de o asemenea axă (piramide etc.) extincţia va fi oblică.

In sistemul monoclinic, extincţia este dreaptă pe feţele paralele cu axa de simetrie şi oblică pentru toate celelalte feţe cum este de ex. la hornblendă (fig.521 c,d).

In sistemul triclinic, toate extincţiile sînt oblice.



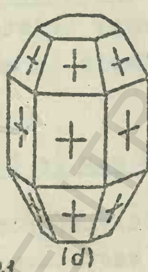




Fig.521

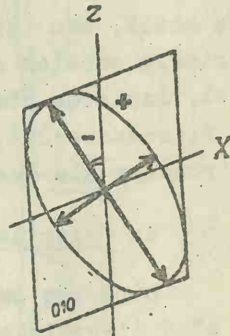
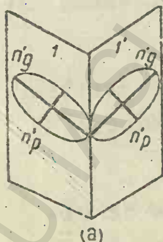


Fig. 521 c



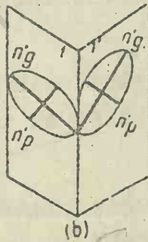


Fig. 521e.

Rombic: fețe // L^2: dreaptă
fețe înclinate/L^2: oblică
Monoclin fețe // L^2: dreaptă
alte fețe: oblică
Triclinic: oblică

c. Maclele

Aceste asociaţii regulate de cristale se comportă la microscop într-un mod cu totul caracteristic.

Cu un singur nicol, cristalul maclat se prezintă omogen, pe cînd cu nicolii încrucişaţi cristalul maclat se separă în două porţiuni care se sting în momente diferite, alternativ (521 c).

Cele două cristale care compun macla, neavînd axele optice paralele între ele, ajung în poziţie de extincţie în momente diferite.

La maclele polisintetice, unde avem mai multe cristale maclate prin alipire, se produce extincţia simultană a indivizilor ce se repetă alternativ în maclă, odată cu luminarea simultană a celorlalţi indivizi care sînt dispuşi alternant cu aceştia.

Dacă însă una din axele optice este paralelă cu axa de maclă, sau perpendiculară pe planul de maclă, indicatricele ambelor cristale concrescute fiind dispuse paralel, macla se comportă ca un singur cristal şi nu mai poate fi recunoscută, aşa cum se întîmplă la maclele de întrepătrundere ale cuarţului.

d. Culorile de interferenţă sau de birefringenţă

După cum am văzut, la cristalele anizotrope, în cazul cînd direcţiile de vibraţie în secţiunea de cristal sînt paralele cu secţiunile principale ale nicolilor, o rază de lumină care iese din polarizor, vibrînd în acelaşi plan cu una din direcţiile de vibraţie ale cristalului, trece prin acesta şi ajunge la analizor.

Analizorul avînd secţiunea principală în poziţie încrucişată, raza sufere reflexie totală şi se produce extincţiunea.

Pe direcţiile intermediare, unde planele de vibraţie ale cristalului sînt înclinate faţă de cele ale

nicolilor, raza de lumină care vine de la polarizor se descompune, în secţiunea de cristal, în două raze care vibrează în cele două direcţii de vibraţie ale cristalului.

Parcurgînd crstalul pe direcţii diferite, deci cu viteze diferite, ele prezintă diferenţe de drum, care depind de grosimea secţiunii şi de birefringenţă (diferenţa dintre indicii de refracţie, ng-np), ceea ce se exprimă prin relaţia: $R=e\ (ng-np)$, (fig.522)

La intrarea în analizor, fiecare din aceste două raze se descompune din nou în alte două raze, care vibrează în azimuturile perpendiculare de vibraţie ale celor doi nicoli. Vor rezulta deci, două raze ordinare şi două extraordinare.

Fig. 522

Fig. 523 b

Fig. 523a

Razele ordinare sînt eliminate iar razele extraordinare, ambele vibrînd în azimutul de vibrație al analizorului,dar cu diferența de drum căpătată în cristal,vor interfera și raza rezultată va ieși din analizor (fig.523).Cîmpul microscopului va apare luminat.Să urmărim grafic desfășurarea fenomenului:

Lumina polarizată,ieșind din nicolul polarizor cu vibrația după PP′a acestuia,se va desface cînd ajunge în secțiunea de cristal,în două raze care vor vibra după cele două direcții perpendiculare C_1C_1' și C_2C_2' (n′p și n′g)ale cristalului. Aceste două raze,parcurgînd cristalul cu viteze diferite (v′g și v′p),vor ieși din cristal cu o diferență de drum. Se prezintă două cazuri:

– Dacă cele două raze ies din cristal cu o diferență de drum λ sau $2n\frac{\lambda}{2}$,atunci cînd vibrația unei raze ajunge în E_1 cealaltă vibrație ajunge în E_2 (fig.524).

– Dacă diferența de drum a celor două raze este $\frac{\lambda}{2}$ sau $(2n + 1)\frac{\lambda}{2}$,atunci cînd o vibrație se află în E_1 cealaltă se va afla în E_2',simetric cu E_2,într-o poziție diferită cu $\frac{\lambda}{2}$ de cea a primului caz (fig.525).

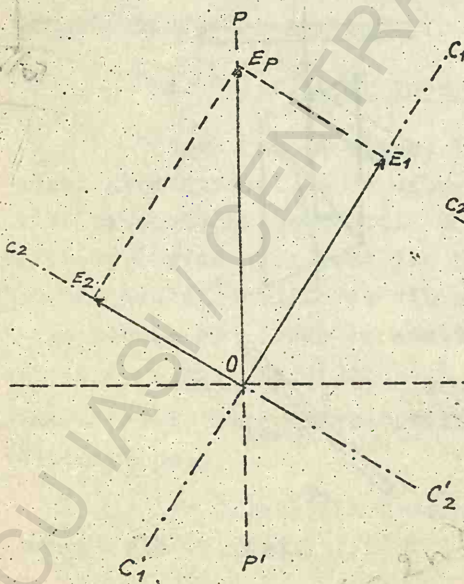


Fig. 524

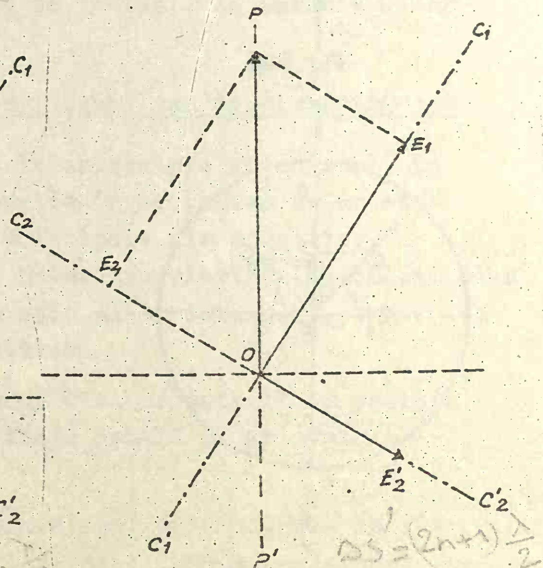


Fig.525

In această situaţie se găsesc cele două raze la ieşirea din cristal.Ce se întîmplă după aceea cu fiecare din cele două raze,să urmărim pe rînd în figurile 526 şi 527.

Ajungînd în nicolul analizor şi obligate să vibreze în direcţia acestuia, AA′,ele vor căpăta,după principiul lui Newton,încă o întîrziere de $\frac{\lambda}{2}$ şi vor interfera .

- In primul caz,cînd $2n\frac{\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2} = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$,componentele amplitudinilor analizorului, OE_4 şi OE_3 vor fi de sens contrar.Vibraţiile vor interfera negativ;intenzitatea luminoasă rezultantă va fi scăzută (fig.526),iar în cazul cînd OE_4 şi OE_3 vor fi egale, intensitatea va fi chiar nulă.

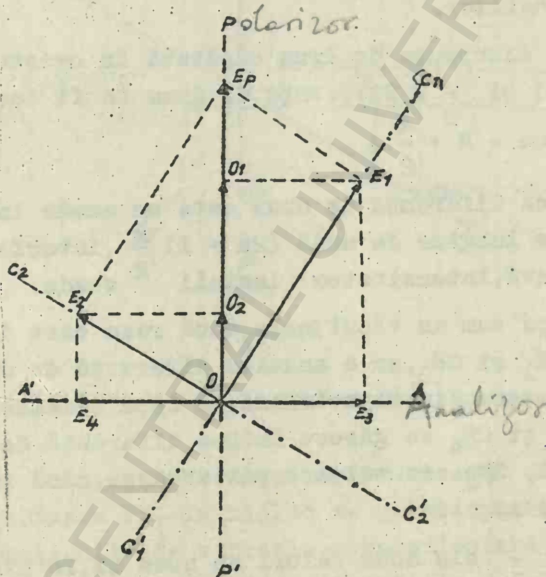


Fig.526

Considerăm că dedesupt este situat polarizorul cu secţiunea PP, la mijloc secţiunea de cristal cu direcţiile de vibraţie C_1 şi C_2 aşezate oblic, iar deasupra analizorul, cu secţiunea AA în poziţie încrucişată faţă de polarizor.

Raza OE_p care vine de la polarizor se descompune în cristal după direcţiile acestuia de vibraţie, conform regulei paralelogramului, în două raze, $\overrightarrow{OE_1}$ şi $\overrightarrow{OE_2}$, care cu o diferenţă de drum R, ajung în analizor.

Aici, fiecare din aceste raze se descompune în alte două raze :

- raza OE_1 se desface în razele OO_1 , care vi-vibrează perpendicular pe planul de vibrație al analizorului și OE_3, care vibrează în secțiunea acestuia;

- raza OE_2, care se descompune în raza OO_2, ce vibrează perpendicular pe planul analizorului și raza OE_4, care vibrează în secțiunea acestuia.

Razele OO_1 și OO_2 se reflectă total, se elimină, iar razele OE_3 și OE_4, care vibrează în secțiunea principală a analizorului, interferează și astfel compuse ies din analizor.

La diferența de drum căpătată în cristal, se mai adaugă deci și $\frac{\lambda}{2}$. Diferența de drum va fi deci, în to-total: $\Delta a = R + \frac{\lambda}{2}$.

Dacă diferența de drum este un număr impar de jumătăți de lungime de undă $(2n + 1) \frac{\lambda}{2}$, interferența este negativă, intensitatea luminii scade.

După cum am văzut, cele două raze care ies din cristal, OE_1 și OE_2, au o anumită diferență de drum , R. Așa cum se vede din figură însă, la ieșirea din analizor, razele OE_3 și OE_4 se găsesc într-o diferență de fază $\frac{\lambda}{2}$; pe ordonată, OE_4 are valoare pozitivă, pe cînd OE_3 are valoare negativă.

- Cele două valori se scad și, în exemplul prezentat, cele două componente fiind egale, rezultanta interferenței negative este nulă.

Cîmpul microscopului apare întunecat.

- In al doilea caz, cînd $(2n+1)\frac{\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2} = n\lambda$, componentele pe direcţia analizorului, OE_3 şi OE_4, fiind dirijate în acelaşi sens (fig.527), se vor aduna, interferenţa celor două oscilaţii va fi pozitivă, intensitatea luminoasă va creşte.

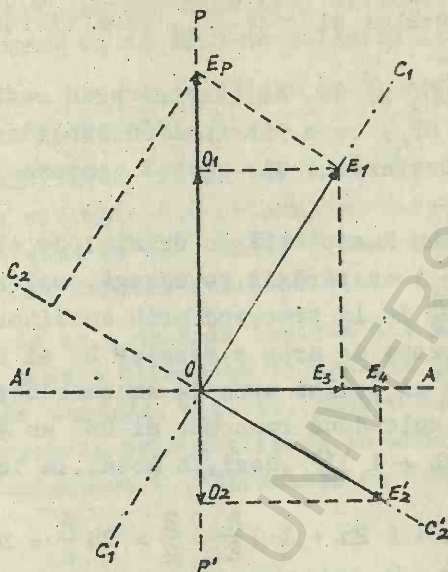


Fig. 527

Să urmărim şi în acest caz desfăşurarea fenomenului pe fig.527:

Si aici, considerăm că dedesubt este situat polarizorul, cu secţiunea PP', la mijloc se găseşte secţiunea de cristal cu direcţiunile de vibraţie, perpendiculare între ele, C_1C_1' şi $C_2'C_2$, aşezate oblic faţă de direcţiile nicolilor, iar deasupra se găseşte analizorul, cu secţiunea AA' în poziţie încrucişată faţă de polarizor.

Raza OE_p, care vine de la polarizor, se descompune în cristal după direcţiile de vibraţie ale acestuia, în componentele OE_1 şi OE_2' care ies din cristal cu o diferenţă de drum R.

Cu această diferenţă de drum ajung în analizor unde fiecare din aceste două raze se descompune, la rîndul său, în

cîte alte două raze:

- Raza OE_1 se desface în razele OO_1 , care vibrează în planul polarizorului ca o rază ordinară şi OE_3, care vibrează în planul analizorului.

- Raza OE_2' se desface în razele OO_2, care vibrează în planul polarizorului şi raza OE_4, care vibrează în secţiunea analizorului.

Razele OO_1 şi OO_2 se elimină prin reflexie totală, iar razele OE_3 şi OE_4, care vibrează în secţiunea principală a analizorului,interferează şi -astfel compuse- ies din analizor.

La diferenţa de drum R căpătată în cristal de cele două raze extraordinare care l-au părăsit,se adaugă,conform principiului lui Newton,şi $\frac{\lambda}{2}$ de la trecerea prin analizor.

In acest fel,diferenţa de drum a razelor E_3 şi E_4 devine R+ .

In acest al doilea exemplu am considerat că la ieşirea din cristal,cele două raze OE_1 şi OE_2' au avut o diferenţă de drum $R = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$,deci,în total,la ieşirea din analizor:

$$\Delta a = (2n + 1)\frac{\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2} = 2n\frac{\lambda}{2} = n\lambda .$$

Diferenţa de drum fiind în acest caz un număr par de jumătăţi de lungime de undă,razele OE_3 şi OE_4 , la ieşirea din analizor, se găsesc în concordanţă de fază.

Vectorii OE_3 şi OE_4 , care au acelaşi sens, se însumează, rezultă o interferenţă pozitivă.

Intensitatea luminii în cîmpul microscopului va creşte.

<u>In lumină monocromatică,</u> interferenţa pozitivă (fig.479) va duce la întărirea culorii,iar interferenţa negativă (fig.480),la slăbirea ei.

La amplitudinea de 45^{o} interferenţa pozitivă va duce la o intensitate maximă a culorii,iar interferenţa negativă va duce la extincţie (fig.481).

<u>In lumină albă</u> nu se va produce niciodată extincţie ci,se produc diferite culori , care depind de dife-

ferenţa de drum şi deci de semnul interferenţei, pentru fiecare rază din spectru.

La trecerea printr-un cristal de anumită grosime şi mai departe, prin analizor, unele raze componente vor interfera pozitiv, altele negativ . Ultimele se vor anihila, iar culoarea va fi dată de culorile lor complimentare.

Acestea se numesc culori de interferenţă sau culori de birefringenţă, (ng - np)

Intensitatea lor maximă va fi atunci cînd unghiul direcţiilor de vibraţie din cristal cu direcţiile de vibraţie din nicoli este de 45^{o}, adică atunci cînd componenta care a interferat negativ s-a anihilat.

Aşa de ex., dacă la ieşirea din cristal, cele două raze vor avea o diferenţă de drum de 3800 Å (380 mμ), care corespunde luminii violete, pentru care reprezintă $R=2n\frac{\lambda}{2}$, la trecerea prin analizor, în urma schimbării de fază, mai adăugîndu-se $\frac{\lambda}{2}$, diferenţa de drum, Δa, va fi $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$.

Interferenţa va fi negativă şi componenta violetă din spectru va fi eliminată. Secţiunea va avea culoarea complementară, galbenă. Aceasta este o culoare de interferenţă şi nu culoarea cristalului, care se vede că este diferită, dacă se scoate analizorul din cîmpul microscopului.

1.3. Cum variază culorile de interferenţă în raport cu grosimea secţiunii şi cu birefringenta.

După cum am văzut, culorile de interferenţă depind de diferenţa de drum, $\Delta a = e\,(ng-np)$.

a. In raport cu gorsimea lamei de cristal, (e).

Se demonstrează, în acest caz, variaţia culorii, cu ajutorul secţiunii de grosime variabilă a unui acelaşi cristal. Pentru aceasta se foloseşte aşa numita pană de cuarţ.

Pana de cuarţ este o lamă şlefuită paralel cu axa optică ng şi tăiată în formă de pană, cu np în lungul său, deci cu ng în lăţime (fig. 528).

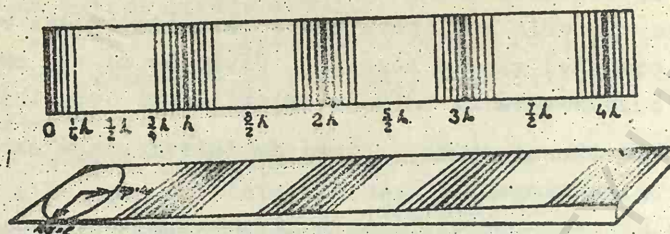


Fig. 528.

Deasupra obiectivului, pe diagonala tubului, la microscopul polarizant este prevăzut un orificiu. Introducînd treptat pana de cuarţ, de la capătul cel mai subţire pînă la cel mai gros, între nicoli în cruce, prin acest orificiu, deci în poziţia de birefringenţă maximă, la 45^o, va apare o succesiune regulată de culori şi anume:

- negru cenuşiu, alb,galben deschis,galben închis,portocaliu, roş-portocaliu, roş purpuriu.

Diferenţa de drum pe care o crează pana de cuarţ prin grosimea sa crescîndă, pentru a produce această culoare, variază de la 0 la 5510 Å. $\Delta a \in [0;5510 Å]$
Aceste culori de interferenţă se numesc culori de ordinul I.

Dacă se introduce lama mai departe, după roş urmează o culoare violetă foarte caracteristică,corespunzătoare întîrzierii de 5750 Å,care trece foarte repede, fiind urmată de albastru-indigo-albastru deschis, verde, galben, roş-portocaliu şi roş închis.
Aceste culori corespund întîrzierilor cuprinse între 5510 şi 11.000 Å şi se numesc culori de ordinul II. $\Delta a \in [5510; 11000 Å]$

Violetul corespunzător întîrzierii de 5750 Å, care separă culorile de ordinul I de cele de ordinul II, se numeşte violet tentă sensibilă. Unii îi spun violet de ordinul I.

In continuare, după roşul de ordinul II, urmează alte serii asemănătoare de culori, începînd fiecare cu culoarea violetă, care se repetă după fiecare ciclu de în-

tîrziere de 5510 Å, dar în nuanţe din ce în ce mai slabe. Acestea constituie culorile de ordinul III, IV,V etc. Ordinul IV cuprinde culori din ce în ce mai slabe,nuanţe palide de verde şi roş, pînă la o nuanţă cenuşie-albă, numită alb de ordin superior. După aceasta, culorile de ordin mai înalt, care urmează, nu mai pot fi percepute de ochiul omenesc.

b. In raport cu birefringenta

Se ia o lamă de cristal de grosime uniformă, la care culoarea de interferenţă variază numai cu birefringenţa (n'g-n'p), fiecărui mineral sau cristal de substanţă.

In fapt, ceea ce interesează în determinarea cristalelor este valoarea birefringenţei maxime, ng-np, care este o constantă optică foarte caracteristică. In acest scop, din cristalul cercetat, se confecţionează o secţiune de grosime standard (0,2 mm) pe care se fac determinările.

Se poate proceda în două moduri:

- Se determină indicii de refracţie şi se face diferenţa lor (ng-np) ;

- Pe o secţiune de birefringenţă maximă, se determină culoarea de interferenţă, care arată întîrzierea Δa şi se scoate valoarea birefringenţei din relaţia, $ng-np = \frac{\Delta a}{e}$, grosimea lamei fiind cunoscută.

De obicei se folosesc metode de determinare a birefringenţei cu ajutorul culorilor de interferenţă.

Sînt două procedee:

- se compară culorile de interferenţă ale mineralului (cristalul) cu culori de interferenţă cunoscute;

- se folosesc lame de cristal cu anumite întîrzieri şi prin compensarea culorilor de birefringenţă ale cristalelor cercetate, se determină valoarea întîrzierii produse de acestea.

Lamele de cristal folosite se numesc compensatori; un astfel de compensator este şi pana de cuarţ.

ng np

oÅ 5510 Å, 5760 ; 1100

Metoda comparaţiei

Pentru compararea culorilor de birefringenţă se foloseşte tabloul lui Michel-Levy.

Acesta constă dintr-o diagramă în care, pe ordonată, se trece grosimea secţiunilor pînă la 0,06 mm., iar pe absoisă, birefringenţa, pînă la 24000 Å (2400 m μ), (fig.529).

Din punctul de origine se duc linii care îl unesc cu anumite valori ale birefringenţei, înscrise pe latura superioară a tabloului, la intervale egale, începînd din partea sa stîngă, din miime în miime (0,001;0,002 etc.) pînă în colţul său drept şi continuînd apoi pe latura din dreapta tabloului, pînă la 0,300.

De obicei, în colţul din dreapta sus, se ajunge la birefringenţa 0,03, pînă la care sînt cuprinse majoritatea celor mai importante minerale.

Peste acest tablou se suprapune scara cromatică a lui Newton.

Aceste culori se suprapun peste coloanele verticale care delimitează cîmpul tabloului, din sută în sută de m μ .

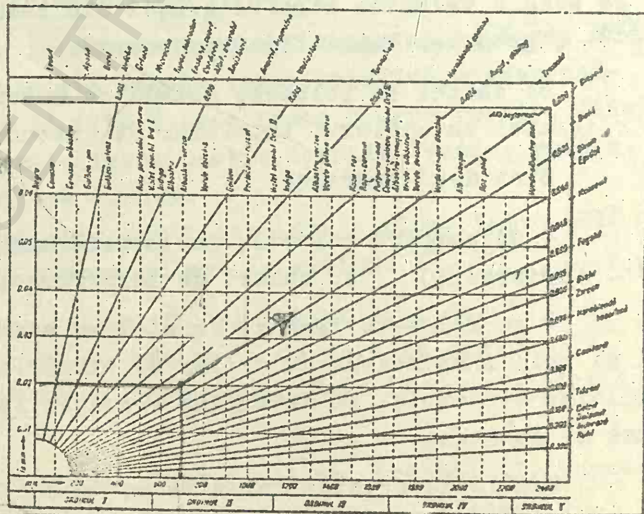


Fig. 529.

Deasupra tabloului, în dreptul birefringenţelor corespunzătoare, sînt uneori scrise cele mai importante minerale ale rocilor magmatice.

Cunoscîndu-se grosimea secţiunii şi mergînd pe coloana culorii de birefringenţă observate, se citeşte birefringenţa, la capătul dreptei care o intersectează în dreptul grosimii respective.

Valoarea birefringenţei este o caracteristică importantă a mineralelor şi substanţelor cristalizate. Cu ea se pot face determinări foarte apropiate de minerale, în mod expeditiv, fără însă a putea înlocui celelalte determinări optice mai precise.

Astfel de ex., dacă urcăm pe culoarea albastră pînă la grosimea de 0,02-0,03 mm., întîlnim linia de birefrigenţă 0,025 căreia îi corespund mineralele augit şi diallag. Folosind şi alte determinări, precizăm care din acestea este mineralul cercetat.

Alteori, în secţiuni de rocă poliminerală, recunoaştem un mineral uşor de indentificat,cunoscut, şi după culorile lui de birefringenţă precizăm grosimea exactă a secţiunii iar apoi trecem la identificarea celorlalte minerale, după culorile lor de birefringenţă la grosimea respectivă.

- Metoda compensaţiei

In acestă metodă se suprapune lama unui compensator, pînă cînd culoarea de birefringenţă observată dispare, se stinge.

Intîrzierea arătată de diviziunile compensatorului, Δa, se împarte la grosimea lamei, e şi se obţine astfel valoarea birefringenşei : $ng-np = \frac{\Delta a}{e}$.

1.4. Compensatoarele

Aşa cum am mai amintit şi anterior, compensatoarele sînt confecţionate din lame de cristal.

Ele produc întîrzieri care, după cum am văzut, depind de natura cristalului şi de grosimea lui.

Lama de cristal a compensatorului are cele două direcţii de vibraţie perpendiculare, cunoscute (de obicei cu n p în lungul lamei).

Aşezînd lama cristalului de studiat între nicoli încrucişaţi cu direcţiile de vibraţie la 45° de firele reticulare (luminare maximă) şi introducînd lama compensatorului prin orificiul din tubul microscopului (tot la 45°), direcţiile de vibraţie ale celor 2 lame se suprapun.

- Dacă direcţiile de vibraţie de acelaşi fel în cele 2 cristale coincid (sînt paralele) atunci raza cu viteza mai mare Vg şi indicele mai mic np , va continua şi în a doua lamă să aibă viteza mai mare iar raza cu viteză mai mică Vp şi indice mai mare, n g , îşi va păstra şi aici viteza mai mică.

Diferenţa de drum între cele 2 raze va creşte, culoarea de interferenţă va creşte în scara cromatică (fig.530 a).

- Dacă însă , direcţiile de vibraţie în cele 2 lame sînt încrucişate, atunci raza cu Vg îşi va micşora viteza în a doua lamă iar raza mai înceată, Vp şi-o va mări. Diferenţa de drum cu care au eşit razele din prima lamă se va micşora la trecerea prin cea de a doua; culoarea de interferenţă va scădea în scara cromatică (fig. 530 b).

In determinarea caracterelor optice ale cristalelor se folosesc două feluri de compensatoare:

- compensatoare cu grosime uniformă şi

- compensoare cu grosime variabilă.

a) <u>Compensatoarele cu grosime uniformă</u>, produc numai o anumită întîrziere. Dintre cele mai folosite compensatoare, de acest fel, sînt, lama de gips şi lama de mica.

- <u>Lama de gips</u> este confecţionată dintr-un cristal de gips, incolor şi transparent. Lama se taie după feţele de clivaj, paralel cu (010) şi are o grosime 0,05 mm. Gipsul este un mineral biax. Planul (010) coincide cu sec-

ţiunea principală ng - np, iar lama dreptunghiulară, se taie cu np în lungul său (fig. 530 a). Ea se aşează într-o montură metalică, cu dimensiuni care să permită introducerea sa în orificiul prevăzut deasupra obiectivului şi orientat NV-SE, în tubul microscopului.

Culoarea de birefringenţă a acestui compensator este violet de ordinul I sau tentă sensibilă şi produce o întîrziere de 575 mμ.

La cea mai mică diferenţă de drum adăugată, culoarea trece în albastru de ordinul II, iar la cea mai mică diferenţă de drum scăzută, trece în roş portocaliu de ordinul I.

- <u>Lama de mică</u> se taie dintr-un cristal de mică albă (muscovit), incolor şi transparent, tot după faţa de clivaj, aici (001). Şi muscovitul este un mineral biax, dar secţiunea (001) coincide aici cu secţiunea principală ng-nm. Lama dreptunghiulară are ng tot în latul său, dar în lungul său, are direcţia de vibraţie nm.

Culoarea de birefringenţă, cenuşie-albăstruie, a compensatorului de mică, corespunde unei întîrzieri de 147 mμ, ceea ce reprezintă un sfert din lungimea de undă a radiaţiei galbene a vaporilor de sodiu. De aceea compensatorul se mai numeşte şi mica sferă de undă (fig. 531 b).

b. <u>Compensatoarele cu grosime variabilă</u>, se confecţionează dintr-o singură lamă de cristal cu grosime variabilă (tăiată în formă de pană), sau din mai multe lame de cristal suprapuse în trepte.

- <u>Pana de cuarţ</u>, care produce întîrzieri de la 0 pînă la cele corspunzătoare culorilor de ordinul IV, face parte din această categorie. Ca şi lama de gips, are direcţia np dispusă în lungul lamei şi ng în lat.

- <u>Compensatorul Babinet</u>, este confecţionat din două pene de cuarţ suprapuse; cea superioară este fixă, iar cea inferioară este mobilă. Ea are o mişcare de alunecare paralelă cu lungimea penei superioare.

Deplasarea, care se face cu ajutorul unui şurub, provoacă creşterea întîrzierii date de suprapunerea celor două pene şi poate fi citită pe un tambur gradat (fig. 532). Acest compensator cuprinde tot patru ordine de culori.

- Compensatorul Fedorov este confecţionat prin suprapunerea în trepte a 16 lame de mică sferă de undă, fixate cu balsam de Canada pe o lamă de sticlă. Şi acesta cuprinde tot cîmpul celor patru ordine de culori (fig.533).

Deplasarea prin translaţie în cîmpul microscopului se face tot cu ajutorul unui şurub, iar întîrzierile de compensaţie sînt citite pe tamburul gradat.

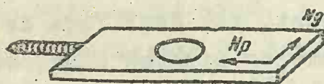


Fig. 530

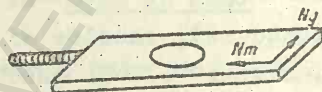


Fig. 531

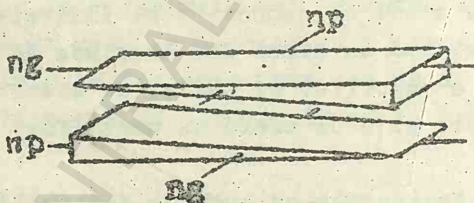


Fig. 532


Fig. 533

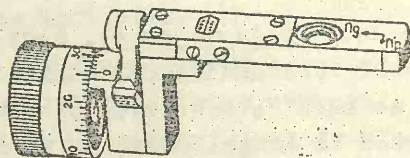


Fig. 534.

- Compensorul Bereck este confecţionat dintr-o singură lamă de calcită cu grosimea uniformă, dar determinările se bazează tot pe principiul variaţiei distanţei parcurse de raza de lumină (e din formula întîrzierii).

Acest lucru se realizează prin înclinarea lamei de calcită, la rotirea în jurul unei axe orizontale (fig. 534).

Intîrzierea produsă prin această înclinare se apreciază tot cu ajutorul tamburului gradat şi cuprinde de asemenea tot cîmpul primelor patru ordine de culori.
Calcita este un mineral uniax.Lama de cristal este tăiată perpendicular pe axa optică.
In poziţia orizontală, cînd axa optică coincide cu axa microscopului, birefringemţa este zero-în lumina convergentă - în cîmpul microscopului apare o cruce neagră.
Pe tamburul gradat de la 0-60° această poziţie corespunde diviziunii de 30°.

Se introduce cristalul în poziţia de birefringenţă maximă în cîmpul microscopului.
Din cauza întîrzierii produse, crucea neagră a compensatorului se dislocă şi apare o culoare de birefringenţă.

Inclinînd lama de calcită de-o parte şi de alta, pînă la compensarea culorii de birefringenţă se determină unghiul celor două poziţii citite pe tambur şi se face media.

In tabelele care însoţesc compensatorul se găsesc întîrzierile corespunzătoare, exprimate în mμ.

2. STUDIUL CRISTALELOR IN LUMINA CONVERGENTA

(lentila Amici Bertrand; condensorul)

Cu ajutorul luminii convergente se mai pot face în plus şi alte determinări optice pentru recunoaşterea cristalelor.

- Cristalele izotrope rămîn şi aici stinse, tot timpul, în cîmpul microscopului.

Secţiunile perpendiculare pe o direcţie de monorefringenţă, ale cristalelor anizotrope, care se comportă la fel cu toate secţiunile cristalelor izotrope, în lumină paralelă, se comportă aici diferit , după categoria de singonii din care fac parte.

- Se pot deosebi cristalele uniaxe de cele biaxe

- Se poate măsura unghiul axelor optice la cristalele biaxe.

- Se poate determina semnul optic (+ sau - al cristalelor anizotrope.

- Se poate determina orientarea secţiunii de cristal faţă de indicatrice.

In general deci, se vor studia în lumină convergentă numai cristalele anizotrope .

Fascicolul paralel de raze folosit anterior dădea posibilitate studierii cristalelor numai pe direcţii paralele, practic pe-o singură direcţie cristalografică, cea perpendiculară pe secţiunea de cristal.

Fascicolul convergent de raze obţinut prin introducerea condensorului (lentila Lazo) în drumul fascicolului paralel, ieşit din polarizor, dă posibilitatea studierii cristalului, între nicoli încrucişaţi, şi pe o serie de direcţii cu diferite înclinări faţă de axa microscopului.

La ieşirea din condensator se formează un fascicol conic de raze care străbate lama de cristal în toate direcţiile.

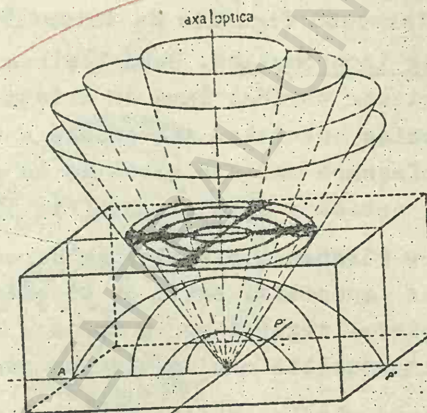
Razele care se vor propaga paralel cu axa optică, deci pe direcţia de izotropie, nu vor suferi dubla refracţie şi vor fi eliminate de analizor.

Razele care se vor propaga oblic faţă de axa optică vor suferi birefringenţa; se vor descompune în două raze polarizate în plane perpendiculare şi cu viteze diferite de propagare.

La ieşirea din cristal şi după ce sînt colectate de obiectivul microscopului, aceste două serii de raze, pătrund în analizor, se descompun iarăşi în cîte două raze, una ordinară şi una extraordinară.

Razele ordinare sînt eliminate iar cele extraordinare, vibrînd în acelaşi plan, interferează şi formează imagini foarte caracteristice, care constituiesc, aşa numitele, figuri de interferenţă(fig.535 a).

Scoţînd ocularul şi privind în tubul microscopului se pot vedea, în planul focal superior al obiectivului, aceste imagini reale foarte clare, dar mici (fig. 535 b). Ele se măresc introducînd în tubul microscopului lentila Amici Bertrand şi ocularul, care dau imaginea virtuală mărită a figurilor de interferenţă.



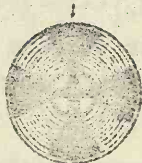


Fig. 535 b

2.1. Figuri de interferență la cristalele uniaxe.

In lumina convergentă, cristalele din categoria mijlocie de singonii, cristalele uniaxe, vor putea fi cercetate pe trei feluri de secțiuni:

a. Secțiuni perpendiculare pe axa optică

In acestea, figurile de interferență constau dintr-o cruce neagră, ale cărei brațe sînt paralele cu direcțiile de vibrație ale celor doi nicoli, numită izogiră și dintr-o serie de inele concentrice, luminate și întunecate alternativ în lumină monocromatică, sau diferit colorate în lumină albă, care se numesc inele izocromatice (fig.536).

La rotirea platinei microscopului, figura de interferență rămîne neschimbată.

Cum se formează figurile de interferență:

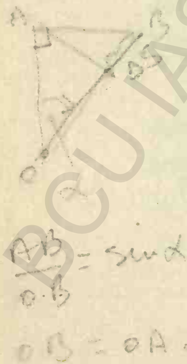
- Inelele izocromatice. După ieșirea din condensator, razele polarizate străbat lama de cristal sub forma unor fascicole conice coaxiale. Axa comună a tuturor conurilor care se înfășoară unul pe altul de la centru spre perferie este axa optică a cristalului (fig.537).

Raza care străbate cristalul în direcția axei optice, direcție de monorefrigență, va fi eliminată de anlizor și în mijlocul figurii se va forma o pată neagră care reprezintă intersecția axei optice cu secțiunea.

Razele care străbat oblic cristalul se descompun în două raze care parcurg, în cristal, drumuri diferite și cu viteze diferite. Ele vor ieși deci din cristal cu o anumită diferență de drum (fig.538).

Cu cît înclinarea cu care străbat cristalul va fi mai mare, cu atît și diferența de drum a celor două raze va fi mai mare.

Pentru simplificare trecînd peste fazele intermediare, explicate anterior, cele două raze vor interfera



pozitiv la o diferenţă de drum $2n\frac{\lambda}{2}$ şi vor lumina cîmpul microscopului, iar la o diferenţă de drum $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ vor interfera negativ, producînd obscuritate în cîmpul microscopului.

Dar în jurul axei, ca după suprafaţa unui con, vom avea un fascicol continuu de raze cu aceeaşi înclinare şi deci cu aceeaşi comportare. Figura, care reprezintă intersecţia plană a conului respectiv, va avea forma unui cerc, luminos sau întunecos, în lumină monocromatică ori de-o culoare sau alta, în cazul luminii albe, după cum interferenţa a fost pozitivă sau negativă.

Pentru fiecare înclinare se va forma alt cerc sau inel izocromatic. De la centru spre periferia figurii, aceste cercuri concentrice vor prezenta birefringenţe din ce în ce mai mari şi prin urmare, culori din ce în ce mai slabe din scara cromatică, iar distanţa dintre cercuri va fi din ce în ce mai mică.

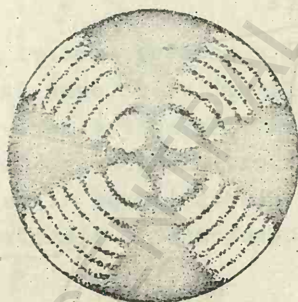


Fig. 536

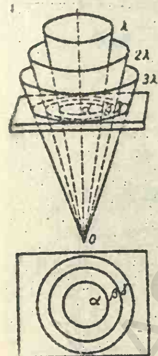


Fig. 537

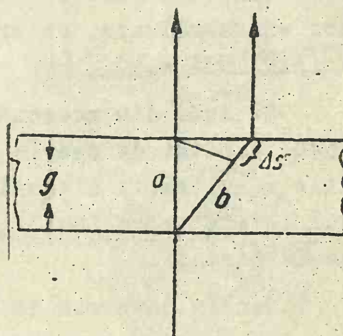


Fig. 538

- <u>Crucea neagră</u>. Să considerăm un cristal uniax şlefuit în formă de sferă şi în centrul său o sursă de lumină care radiază în toate direcţiile.

Toate razele înclinate faţă de axa optică vor suferi dubla refracţie, se vor desface în cîte două raze care vibrează în azimuturi perpendiculare între ele şi perpendiculare pe direcţia de propagare.Intersecţia lor cu suprafaţa sferei, la punctul de ieşire din cristal poate fi reprezetată prin două tangente la sferă, perpendiculare între ele.

Unind între ele tangentele care reprezintă raze de acelaşi fel, rezultă două feluri de cercuri : unele concentrice în jurul axei optice, ca paralele de pe glob, iar altele, care se intersectează în capetele axei optice, pe care o au ca diametru comun,ca meridianele.

Primele reprezintă direcţiile de vibraţie ale razelor ordinare, celelalte, direcţiile de vibraţie ale razelor extraordinare, care, după cum se ştie, vibrează în planul secţiunilor principale.

Proiecţia ortogonală a acestor cercuri pe planul ecuatorial, asemănătoare ca figură cu reţeaua lui Boldîrev, poartă denumirea de <u>schiodromă</u>. Tangentele care unesc direcţiile de vibraţie ale razelor ordinare se proiectează ca cercuri, iar cele care unesc direcţiile de vibraţie ale razelor extraordinare, se proiectează ca diametre ale figurii (fig. 539 a,b).

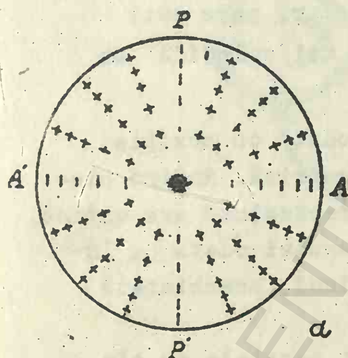
Să luăm din această schiodromă cadranul A M P (fig.540) limitat de razele MP şi MA, care reprezintă direcţiile de vibraţie ale celor doi nicoli şi să vedem cum variază intensitatea luminii odată cu înclinarea razei faţă de aceste direcţii.

Razele care vin de la polarizor şi vibrează deci în planul acestuia, au o anumită intensitate, care poate fi reprezentată printr-un vector, să zicem p p',care se exprimă prin valoarea sa întreagă pe direcţia MP.

La trecerea razei prin cristal, în direcţiile înclinate, el se va descompune după regula paralelogramului în componentele PE şi PO, corespunzînd celor două raze rezultate, cea extraordinară şi cea ordinară.

Mai departe, în analizor, fiecare din acestea se va descompune din nou după aceeaşi regulă. Rezultă componentele Oo şi Oe care sînt eliminate de analizor şi componentele pe_o şi pe_e a căror sumă reprezintă intensitatea luminoasă a razei ce iese din analizor.

La 45°, vectorul care reprezintă intensitatea luminoasă, va avea valoarea maximă, pe direcţiile intermediare se va micşora continuu, iar pe direcţia nicolilor, MP şi MA, va fi egal cu zero. Va creşte în schimb în raport invers, pînă la valoarea iniţială, vectorul care reprezintă raza ordinară, dar aceasta va fi eliminată de analizor şi într-un caz (MP) şi în celălalt (MA).



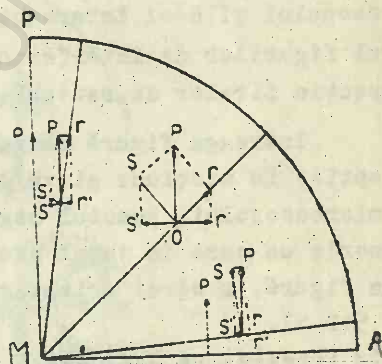


Fig.540.

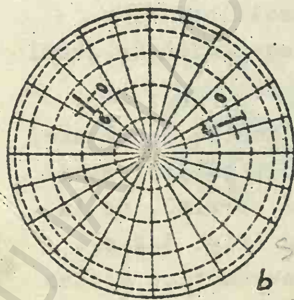


Fig.539.



Fig.541

Considerînd diametrul PP' ca direcţie de vibraţie a polarizorului şi diametrul AA' ca direcţie de vibraţie a analizorului, se poate observa că pe aceste direcţii, razele de lumină, vibrînd în plane paralele cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor, nu se mai descompun şi se comportă deci ca nişte raze ordinare, care sînt eliminate de analizor.

Se vor forma două benzi întunecate, direcţii de extincţie, perpendiculare între ele, ca o cruce neagră.

La rotirea cristalului, odată cu platina microscopului, alte diametre vor trece succesiv prin aceste poziţii de extincţie, paralele cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor şi deci cele două benzi întunecate care formează crucea neagră vor rămîne pe loc.

De aceea au fost numite izogire (fig. 541).

b. <u>Secţiuni înclinate faţă de axa optică (fig.542 a)</u>

In acest caz axa optică nu va mai coincide cu axa microscopului şi deci intersecţia izogirelor, care este centrul figurilor de interferenţă, nu va mai coincide cu intersecţia firelor de reticul.

Intreaga figură se va deplasa odată cu poziţia axei optice în secţiune şi va deveni excentrică. Rotind platina microscopului, punctul negru, care reprezintă axa optică, va descrie un cerc în jurul axei microscopului odată cu întreaga figură, a cărei orientare rămîne însă, neschimbată (fig. 542 b).
Braţele izogirei se deplasează pe poziţii paralele cu ele însele şi cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor.
Inelele izocromatice îşi menţin poziţia concentrică în jurul axei, marcată de intersecţia izogirelor.

Dacă secţiunea este mai mult înclinată, locul axei se deplasează în afara cîmpului microscopului şi aici apare numai un braţ de izogiră care se deplasează paralel, de la stînga la dreapta, de sus în jos şi invers (fig. 542 c).
Nu se mai văd decît o parte din inelele izocromatice acelea care intersectează braţul izogirei.

La o înclinare prea mare, cînd locul axei este deplasat mult în afară, capătul braţului de izogiră, care mătură cîmpul microscopului, nu mai are o deplasare paralelă cu direcţiile de vibraţie ale nicolilor, ci se curbează prin rotire, figura ne mai fiind caracteristică pentru cristalele uniaxe.

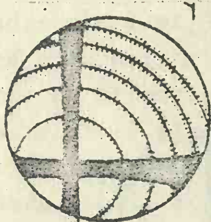


Fig.542a

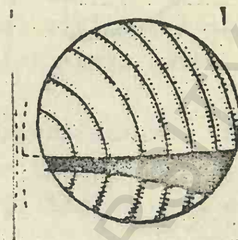


Fig.542c

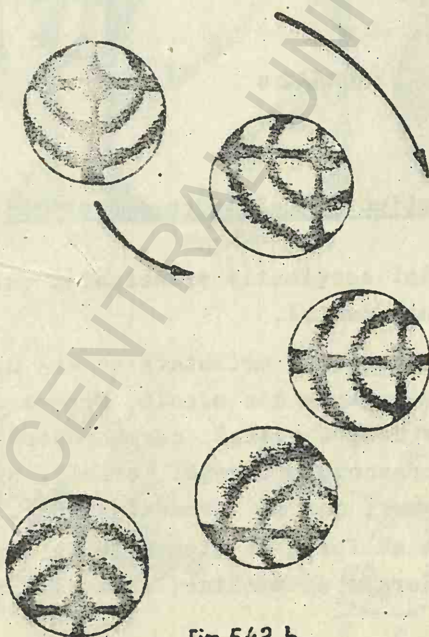


Fig.542 b.

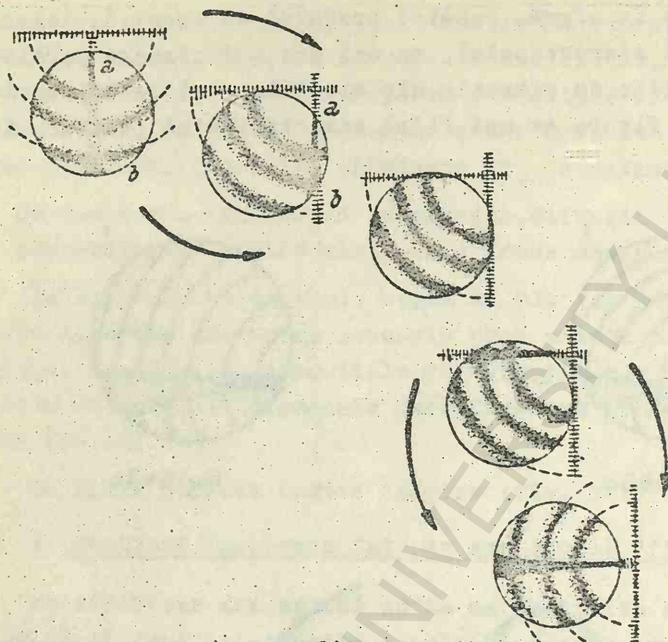


Fig.542 c.

c. Secţiuni paralele cu axa optică

Acestea sînt secţiunile principale, care sînt secţiuni de birefringenţă maximă.

Cînd secţiunea este orientată cu axa optică în direcţia de vibraţie a unuia din nicoli, figura de interferenţă este o cruce neagră groasă, care acoperă aproape în întregime cîmpul microscopului.Braţul crucii, paralel cu axa optică, este îngust, dar mai pronunţat (fig. 543). Curbele izocromatice au formă de hiperbole ce împart cîmpul în patru cadrane colorate asemănător, două cîte două, pe diagonale.

La rotirea platinei microscopului, crucea neagră se desface în două braţe de hiperbolă, care dispar repede în cele două sensuri opuse ale axei optice,lăsînd cîmpul colorat simetric.

In locul crucii negre apare o cruce care are culoarea de interferenţă a secţiunii în lumină paralelă (fig. 544).

In fig. 544 a,b, se vede distribuţia culorilor de interferenţă la cristalele + şi - pe asemenea secţiuni paralele cu axa optică.

Dacă aşezăm cristalul cu axa optică la 45°, atunci, în cadranele 1 şi 3 din direcţia axei optice, culorile vor scădea spre perferie, întrucît birefringenţa scare, ajungînd la zero pe direcţia axei optice.
In cadranele 2 şi 4. pe direcţia perpendiculară, din contra, culorile cresc,deoarece, deşi rămîne aceeaşi birefringenţă, grosimea creşte cu înclinarea direcţiilor şi deci creşte şi diferenţa de drum.

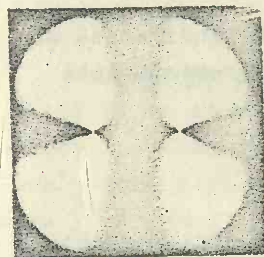


Fig. 543_2

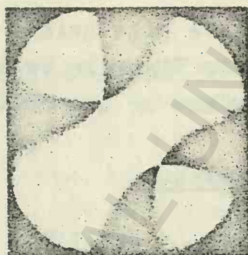


Fig. 544_1

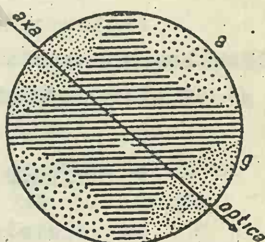
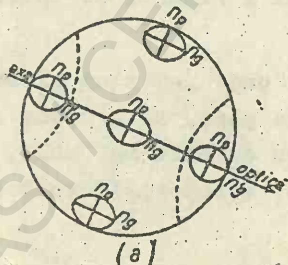


Fig. 544_2



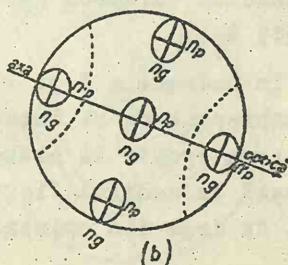


Fig. 544_3

2. 2. Semnul optic al cristalelor uniaxe

După cum am văzut atunci cînd am examinat indicatricea şi celelalte suprafeţe optice, cristalele uniaxe pot fi optic pozitive şi optic negative.
Optic pozitive sînt atunci cînd axa optică corespunde cu direcţia ng a indicatricei şi optic negative, atunci cînd axa optică coincide cu np.

Determinarea semnului optic se face în lumină convergentă cu ajutorul compensatorilor. Pentru acesta, compensatorii se introduc în tubul microscopului prin orificiul NV-SE de deasupra obiectivului şi se observă efectele pe care le produce suprapunerea lor asupra figurilor de interferenţă.

Pentru cristalele ptic uniaxe este indicat să se aplice compensatorii peste figurile de interferenţă date de secţiunile perpendiculare pe axa optică.

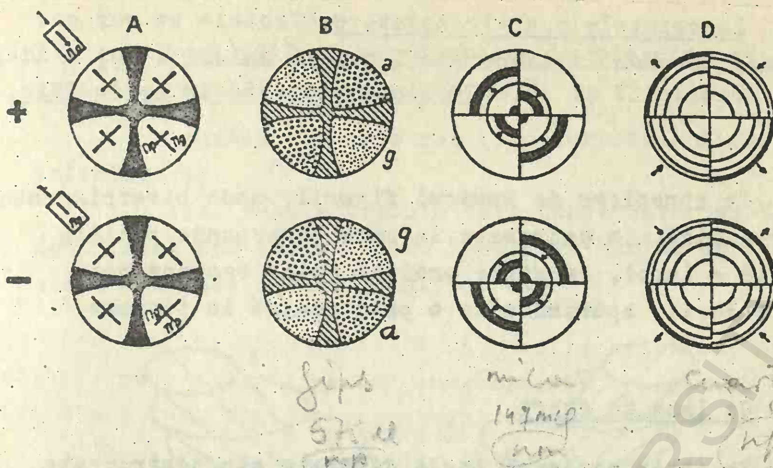
a. Cu lama de gips.

La cristalele optic pozitive, axa optică reprezintă direcţia ng. Introducînd lama de gips care are np în direcţia lungimii sale, crucea neagră se va colora în violet, iar, în cadranele II şi IV, pe direcţia lamei, unde np al lamei se suprapune peste ng al cristalului, culoarea scade, şi se va produce culoarea galbenă a figurii de interferenţă (fig. 545 B+).

In cadranele I şi III, unde peste ng al cristalului se suprapune ng al lamei de gips, se produce o însumare; culoarea creşte la albastru cu atît mai mult, cu cît se depărtează de centrul figurii, adică odată cu creşterea diferenţei de drum din cristal.

La cristalele optic negative, unde axa optică corespunde cu np, fenomenul se va produce invers: culoarea galbenă va apare în cadranele I şi III ($ng_1 + np_c$), iar cea albastră în cadranele II şi IV ($np_1 + np_c$) fig. 545 B -

Gips : $CaSO_4 \cdot H_2O$



b. - <u>Cu lamă de mica sfert de undă</u> se produc efecte analoge din cauză că aceasta are nm în lungul său şi tot ng în latul său.

<u>La cristalele optic pozitive</u>, scăderea din cadranele II şi IV se pune în evidenţă prin depărtarea de centru a inelelor izocromatice, care, datorită întîrzierii produse, se deplasează spre periferie, acolo unde diferenţa de drum era cu $\frac{\lambda}{4}$ mai mare înainte de introducerea lamei. Invers, inelele izocromatice din cadranele I şi III se vor apropia de centru, în poziţiile în care întîrzierile erau cu $\frac{\lambda}{4}$ mai mici,păstrîndu-şi culoarea (fig.545 C +).

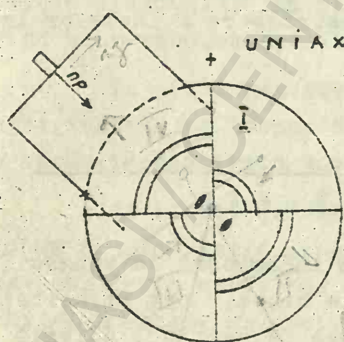


Fig.545c +

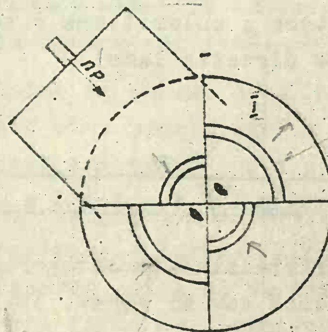


Fig.545 C -

In cristalele optic negative,efectele se vor produce tocmai invers: în cadranele I şi III culorile vor scădea, iar în cadranele II şi IV,culorile vor creşte în ordin (fig. 545 C -

In apropiere de centrul figurii, unde birefringenţa este foarte mică, în cadranele la care corespunde poziţia încrucişată a lamei, se poate produce chiar compensarea totală a culorii, apărînd cîte o pată neagră în fiecare cadran.

Cu lama de cuarţ

Se obţin aceleaşi inele dilatate sau contractate ca şi cu lama de mica, deoarece direcţiile de vibraţie în lamă sînt aceleaşi.

In fig. 545 sînt arătate în rîndul de sus cristalele pozitive,în cel de jos, negative ; în coloana A, direcţiile de vibraţie în cristale şi lame; în coloana B efectele lamei de gips; în coloana C ale lamei de mica ; în coloana D, ale lamei de cuarţ.

In general deci, un cristal uniax este optic pozitiv dacă la introducerea compensatorilor cu indicele mai mic în lungime, se produce o scădere a culorii, o dilatare a inelelor, sau o compensare şi optic negativ,dacă se produce o creştere a culorii sau o restrîngere a inelelor izocromatice pe direcţia lamei.

2.3. Figuri de interferenţă la cristalele biaxe

Cristalele din categoria inferioară de singonii, care sînt, după cum am văzut, optic biaxe, pot fi cercetate în lumina convergentă, deasemenea pe secţiuni diferit orientate.

a. Secţiunile perpendiculare pe bisectoarea ascuţită a unghiului axelor optice.

Acestea dau cele mai caracteristice figuri de interferenţă.

Aici razele trecute prin condensator străbat lama de cristal sub forma a două fascicule conice care înfăşoară două axe optice (fig. 546 a).

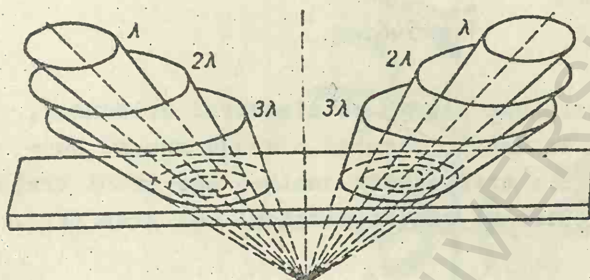


Fig. 546 a

Sînt şi aici tot două feluri de figuri de interferenţă:

Mai întîi, o figură întunecată, cum era crucea neagră, izogira, la cristalele uniaxe. Această izogiră este aici compusă din două braţe de hiperbolă care, în poziţie diagonală, se situează simetric în cadrane opuse, avînd convexitatea spre bisectoara ascuţită.

In polii hiperbolelor se găsesc două puncte negre, numite melatope, care sînt urmele axelor optice ce străbat oblic secţiunea de cristal.

In al doilea rînd, în jurul melatopelor, se găsesc şi aici inele izocromatice. Aproape circulare la început, devin ovale mai departe şi apoi se unesc, înconjurînd ambele melatope sub formă de lemniscate din ce în ce mai largi, care în cele din urmă devin iarăşi ovale (fig. 546 b).

La rotirea platinei microscopului, cele două hiperbole se apropie din ce în ce mai mult şi după 45°,

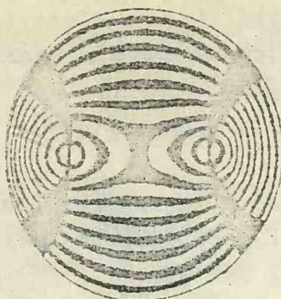


Fig. 546 b.

cînd cele două melatope ajung pe diametrul orizontal, brațele izogirei se unesc, formînd o cruce neagră asemănătoare cu izogira cristalelor unaixe, dar avînd brațul orizontal mai subțire și brațul vertical mai gros (fig. 547 a,b,c).



Fig. 547 a



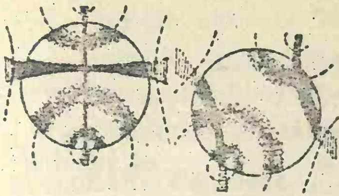
Fig. 547 b.



Fig. 547 c

Rotind mai departe cristalul, cele două hiperbele se despart din nou și se depărtează, ajungînd iar la distanța maximă după 45^{o}, dar în cadranele de pe cealaltă diagonală (așa cum se vede și din schiodroma biaxă (fig. 548)

Rotirea în continuare, se ajunge din nou la crucea neagră și aceste poziții se repetă din 90^{o} în 90^{o}, adică ori de cîte ori planul care cuprinde polii celor două axe. bisectoarea lor ascuțită este paralelă cu direcția de vibrație a unui nicol.



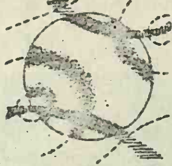
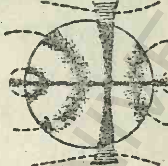



Fig. 548₁







Fig. 548 a, b, c.

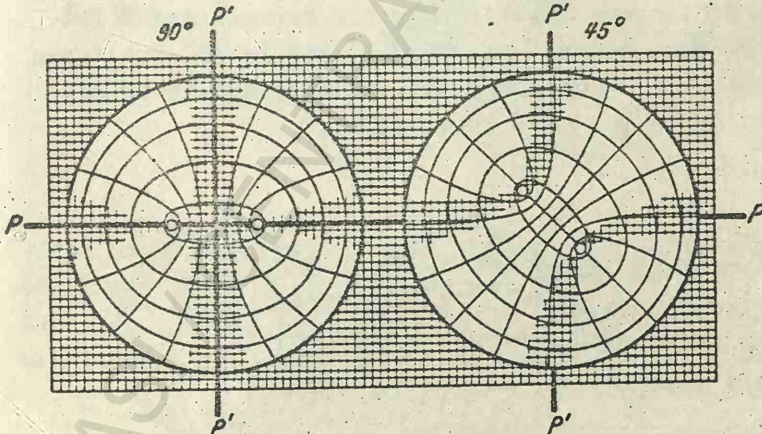


Fig. 548₂

Planul în care se găsesc ng. şi np este planul axelor optice. Stabilind planul axelor optice şi cunoscînd că nm se găseşte pe direcţia perpendiculară pe acest plan, putem determina poziţia indicatricei în cristal.

Tot în această poziţie, la 45^o, putem măsura unghiul 2V al axelor optice.

Cu cît unghiul axelor optice este mai mic, cu atît melatopele, respectiv braţele de hiperbolă sînt mai apropiate, iar la limită, cînd 2V=0 se contopesc într-o cruce neagră; cristalul devine uniax.

Dacă unghiul 2V este mai mare atunci axele optice şi hiperbolele se depărtează pînă cînd chiar ies din cadrul figurii de interferenţă (fig.548 a,b,c).

Ca şi la cristalele uniaxe, izogira reprezintă locul geometric al punctelor care au direcţiile de vibraţie paralele cu nicolii.

Inelele izocromatice reprezintă linii de egală diferenţă de drum şi rămîn tot timpul în aceeaşi poziţie simetrică faţă de planul axelor optice, care este bisector.

Schiodroma biaxă în poziţie normală arată izogira ca o cruce neagră (fig.548 a), iar la 45^o sub forma a două braţe de hiperbolă cu atît mai depărtate cu cît unghiul 2 V este mai mare (fig.548 b).

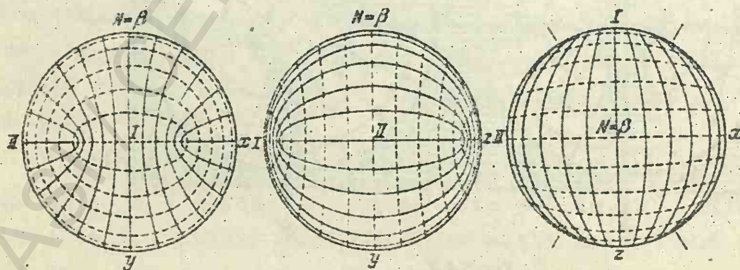


Fig.548$_3$

b. Intr-o secţiune perpendiculară pe o axă optică, se formează bine-înţeles, o singură melatopă care este înconjurată de inele izocromatice concentrice, aproape circulare.

La 45°, izogira are forma unui braţ de hiperbolă, care la învîrtirea platinei se roteşte în sens invers în

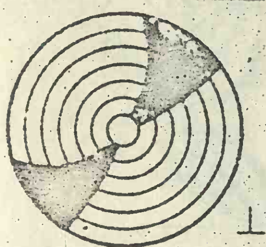


Fig. 549

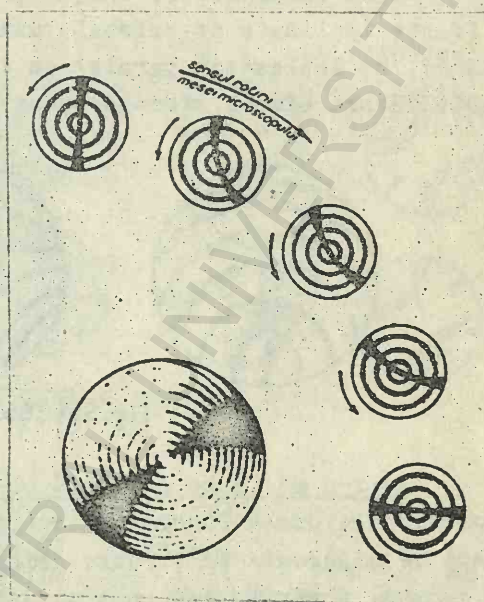


Fig. 550

jurul axei marcate prin melatopă, deschizîndu-se din ce în ce mai mult, pînă cînd, în direcţia nicolilor, ajunge la forma unui braţ de cruce, paralel cu această direcţie, mai subţire la mijloc şi mai gros spre margine (fig.549.

In timpul rotirii această izogiră îşi modifică curbura şi orientarea din 90° în 90° (fig. 550).

c. Intr-o secţiune oblică oarecare .

Va apare izogira ca un braţ de hiperbolă, mai îngust spre convexitatea ce-o face cu braţul care nu apare în figură şi din ce în ce mai lat spre capăt.

Segmentele de inele izocromatice concentrice, din ce în ce mai largi în acelaşi sens, taie ca pe-o rază, izogira.

Spre deosebire de braţul de izogiră al secţiunilor foarte înclinate de cristale uniaxe, care la rotirea platinei, se deplasează paralel cu direcţia nicolilor, aceasta,mătură cîmpul microscopului rotindu-se (fig.551).

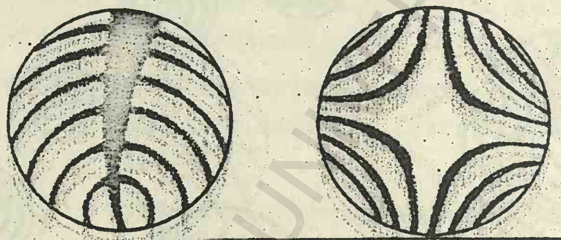


Fig.551-552

Intr-o secţiune paralelă cu planul axelor optice în poziţie diagonală figura de interferenţă formează cîte o grupă de hiperbole în fiecare cadran, cu convexitate spre centrul figurii, determinînd astfel, în mijlocul figurii o cruce (fig. 552).

2.4. S e m n u l o p t i c a l c r i s t a l e l o r b i a x e.

Cristalele biaxe sînt optic pozitive atunci cînd ng este bisectoarea unghiului ascuţit al axelor optice şi negative, cînd bisectoarea acestui unghi este np.

Cînd secţiunile perpendiculare pe bisectoarea unghiului ascuţit al axelor optice sînt aduse în poziţie diagonală, cu cele două hiperbole la depărtarea maximă,

efectele introducerii compensatorilor sînt analoge cu cele care se produc la cristalele uniaxe.

a. Cu lama de gips,

Izogira se va colora în violet iar în concovitatea hiperbolelor se va produce o scădere a culorii(galben)pentru gristalele pozitive şi o creştere a culorii (albastru) pentru cristalele negative.

In braţele de hiperbolă, pe direcţia ng a lamei de gips, se va produce fenomenul invers (fig.553-6B,+ şi-)

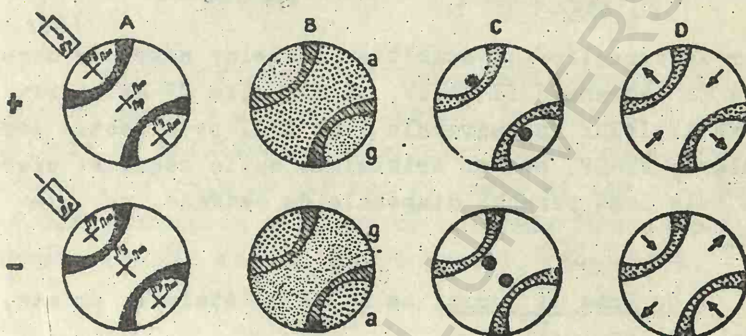


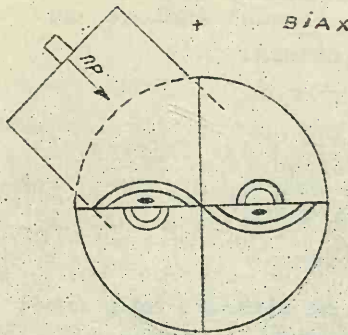
Fig. 553-556

b. - Cu lama de mic $\frac{\lambda}{4}$

Aceeaşi scădere a culorii în cadranele II şi IV, pentru cristalele pozitive este marcată ca şi la cristalele uniaxe, de dilatarea inelelor izocromatice, de apariţia punctelor negre de compensaţie şi de restrîngerea inelelor în cadrele I şi III (fig.553-6 C +).

In ordine inversă, se produc aceleaşi fenomene pentru cristalele optic negative (fig. 553-6 C-).

In poziţia dreaptă a figurii de interferenţă, cînd direcţiile de vibraţie din cristal coincid cu direcţiile nicolilor, hiperbolele fiind apropiate şi reconostituind crucea neagră, se observă aceleaşi fenomene: pentru cristalele optic pozitive se produce dilatarea



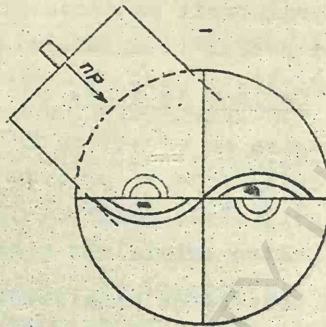


Fig.557 c+ Fig.558 c-

inelelor izocromatice şi apariţia punctelor negre de compensaţie în cadranele II şi IV, pe direcţia NV-SE şi restrîngerea inelelor în cadranele I şi III, pe direcţia perpendiculară, NE-SV, pentru cristalele optic negative efectele în cele două perechi diagonale de cadrane, se inversează.

Cu lama de cuarţ, ca şi la cristalele uniaxe, efectele sînt analoge.

In fig. 552 - 8 în rîndul superior sînt trecute secţiunile diagonale ale cristalelor pozitive, în cele inferioare, ale celor negative.

In coloana A sînt trecute direcţiile de vibraţie, în coloana B, reacţia lămei de gips, în C reacţia lamei de mică şi în D reacţia lamei de cuarţ.

2.5. Dispersia axelor optice

a.- Unghiul axelor optice.

In mod analog cu ceea ce se întîmplă la trecerea luminii albe printr-o prizmă triunghiulară de sticlă, cînd refracţia este diferită pentru diferite radiaţii, aici, unghiul 2 V al axelor optice variază în funcţie de lungimea de undă a luminii componente din spectrul alb care străbate cristalul.

In lumina albă se va produce dispersia axelor optice, care se manifestă prin deplasarea curbelor izocromatice şi a braţelor de hiperbolă corespunzătoare.

b.- Variaţia unghiului 2 V.

Există două feluri de cristale:

- unele, la care unghiul axelor optice este mai mare pentru lumea roşie decît pentru cea violetă ($\rho > v$, fig. 559);

- altele, la care unghiul axelor optice este mai mare pentru lumina violetă decît pentru cea roşie ($v > \rho$, fig.560).

Aşezînd figura de interferenţă, corespunzătoare unghiului ascuţit al axelor optice, în poziţie diagonală, izogirele şi melatopele diferitelor culori nu se vor suprapune; izogirele nu vor mai fi negre,ci vor avea marginile din apropierea melatopelor colorate în culoarea complementară celei stînse pentru poziţia respectivă.

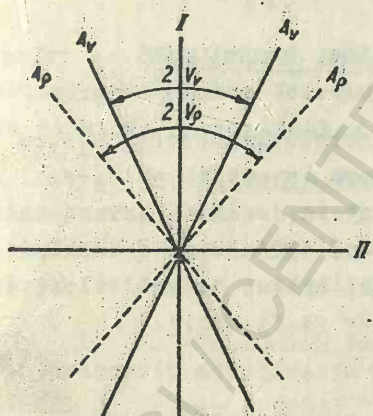


Fig. 559

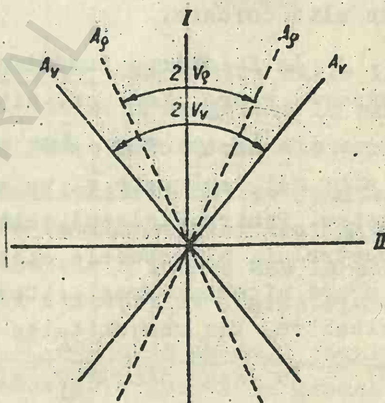


Fig. 560

c.- Planul axelor optice.

Este de asemenea de remarcat faptul că dispersia axelor optice se poate produce în acelaşi plan pentru toate culorile sau se produce în două plane diferite,

perpendiculare între ele, pentu diferitele culori.

d.- Determinarea sistemului din care face parte cristalul.

Sînt biaxe cristalele din categoria inferioară de singonii. Prin observarea caracterului de mai sus ale dispersiei axelor optice se poate determina chiar sistemul din care face parte cristalul, cercetat, întrucît dispersia se manifestă diferit în cele trei sisteme ale categoriei, după cum urmează:

IN SISTEMUL ROMBIC direcţiile ng, nm şi np coincid cu axele de simetrie L^2, L'^2, L''^2, care sînt după cum ştim, perpendiculare între ele. In ceea ce priveşte dispersia axelor optice, se pot prezenta două cazuri:

- Planul axelor optice rămîne acelaşi pentru orice culoare, deci şi pentru lumina monocromatică roşie de la o extremitate a spectrului. Lemniscatele ca şi hiperbolele obscure vor apărea într-o poziţie diferită de orice altă culoare.

La folosirea luminii albe, atunci cînd se stînge o culoare, apare, în locul ei culoarea complementară.

In cazul cînd $\rho > v$, hiperbolele obscure pentru roş sînt mai depărtate şi va apare în schimb culoarea albastră. Pentru violetul, situat la cealaltă extremitate a spectrului, hiperbolele sînt mai aproape şi în schimb vor apare hiperbole roşii. Concavitatea hiperbolelor va fi albastră, iar convexitatea lor va fi roşie.

In cazul cînd $v > \rho$, hiperbolele vor fi invers colorate (fig.561).

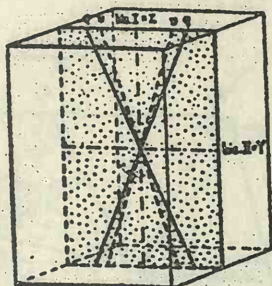
- Axele optice ale diferitelor radiaţii se găsesc în două plane diferite, perpendiculare între ele.

Aşa se întîmplă la mineralul brookit (TiO_2). Aici, pentru culorile de la roş pînă la verde, axele se găsesc, pentru toate culorile, în acelaşi plan; pentru

vede, cristalul devine uniax; pentru culorile cuprinse între verde şi violet, axele optice se găsesc într-un plan perpendicular pe primul.

In lumina albă se suprapun curbele izocromatice de diferite culori şi apare o figură complicată (fig.562).

In ambele cazuri, întîlnite la sistemul rombic, figurile de interferenţă sînt simetrice în raport cu două plane de simetrie care se întretaie după bisectoarea unghiului ascuţit.



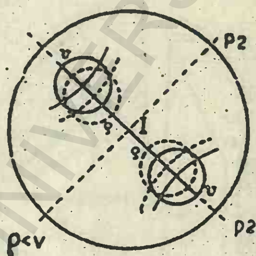


Fig.662

IN SISTEMUL MONOCLINIC, una dintre axele indicatricei coincide cu L^2. Celelalte două se găsesc în planul de simetrie perpendicular pe axă, unde pot fi dispersate.

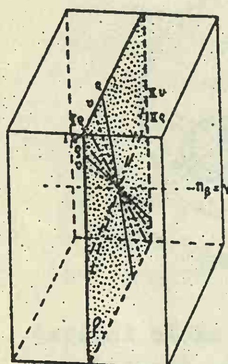
Odată cu dispersarea indicatricei se produce şi dispersarea axelor optice. Se întîlnesc aici trei situaţii legate de poziţia axei de simetrie L^2, care dau în plus şi posibilitatea determinării direcţiilor indicatricei.

- Atunci cînd axa L^2 coincide cu nm, rezultă o dispersiune înclinată, la care axele optice se găsesc în planul de simetrie (010), (fig.563 a,b), o secţiune tăiată perpendicular pe bisectoarea ascuţită în indicatricea unei culori, nu mai este perpendiculară pe această bisectoare şi pentru altă culoare.

Radiaţiile de culori diferite au unghiurile axelor optice diferite, mai mici sau mai rari, iar curbele izocromatice şi hiperbolele respective sînt deplasate unele faţă de altele.

Aceste figuri rămîn în ansamblu, simetrice faţă de planul de simetrie, perpendicular pe planul axelor optice, atît în poziţie normală (a) cît şi în poziţie diagonală (b) (fig. 564), dar punctele roşii şi cele violete se aşează alternativ de-a lungul unei linii ce marchează planul axelor optice şi sînt simetrice numai faţă de acest plan.

Bisectoarele ascuţite pentru diferitele culori se găsesc în acelaşi plan de simetrie dar nu coincid. Una din axele optice este mai puternic dispersată decît cealaltă pînă întratît încît, în unele cazuri cele două hiperbele se colorează diferit. La diopsid, concavitatea unei hiperbole este roşie iar cealaltă, albastră.


Fig. 563 a

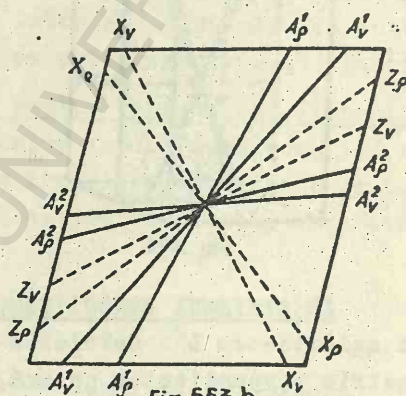


Fig. 563 b

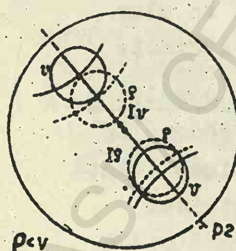


Fig. 563 c

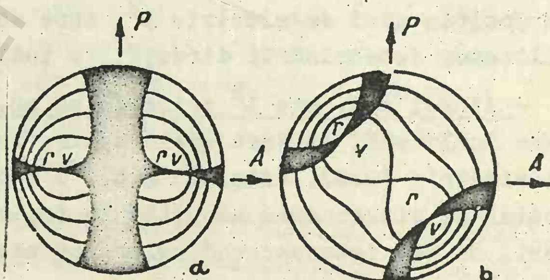


Fig. 564

- Atunci cînd axa L^2 coincide cu bisectoarea obtuză, se spune că este o dispersie orizontală. Si în acest caz figura rămîne simetrică faţă de planul (010), bisectoarea deplasîndu-se numai în poziţie paralelă (fig.565 a,b,c), dar culorile sînt dispuse de-o parte şi de alta a planului axelor optice, faţă-n faţă, cele roşii cu cele violete şi se repetă prin oglindire numai faţă de planul perpendicular.

DISPERSIE ORIZONTALĂ

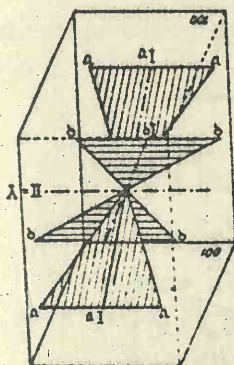


Fig.595 a_1

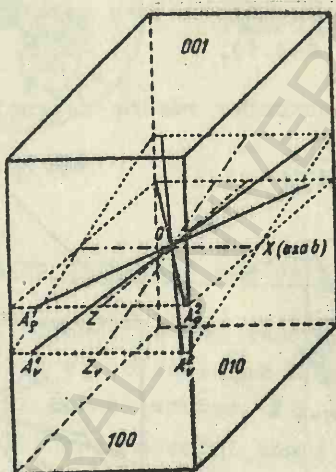


Fig.565 a_2

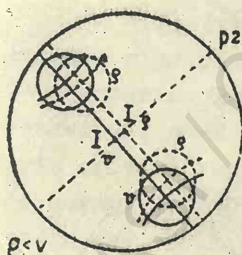


Fig.565 b

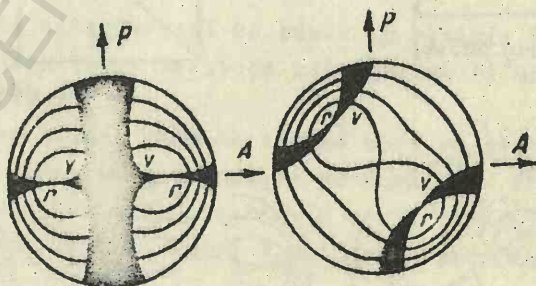


Fig.565 c.

- Atunci cînd axa L^2 coincide cu bisectoarea unghiului ascuțit al axelor optice se produce o dispersie încrucișată.

Figura, deasemenea, în general, simetrică față de planul axelor optice, are punctele violete și roșii situate alternativ de-o parte și de alta,

atît față de planul axelor optice, cît și față de planul perpendicular, iar dreptele care unesc punctele roșii și respectiv violete se întretaie ca diagonale, încrucișîndu-se față de bisectoarea care coincide cu intersecția lor (fig. 565 d,e,f).

Bisectoarea rămîne aceeași pentru toate culorile.

DISPERSIE INCRUCIȘATĂ

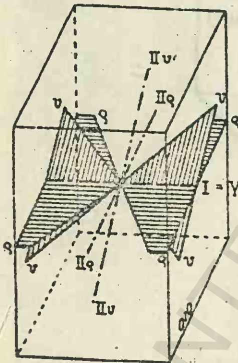


Fig. 565 d_1

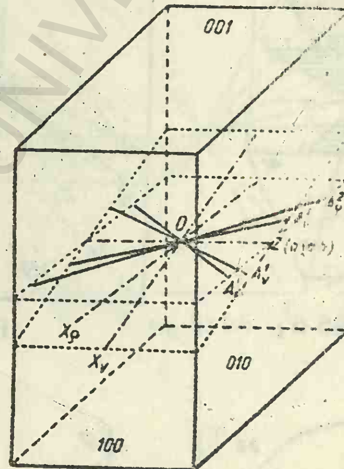


Fig. 565 d_2

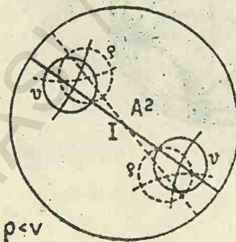


Fig. 565 e

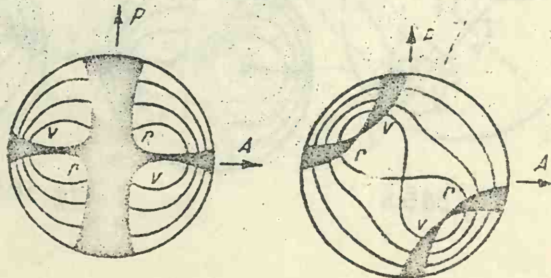


Fig. 565 f

IN SISTEMUL TRICLINIC, dispersia este asimetrică pentru toate direcţiile indicatricei; figurile dispersate pentru diferitele culori nu mai păstrează nici un fel de simetrie între ele (fig.566).

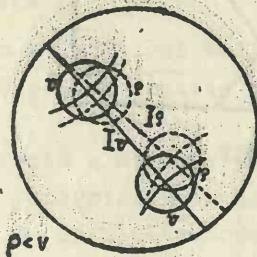


Fig.566

2.6. Măsurarea unghiului axelor optice.

O constantă caracteristică importantă pentru determinarea mineralelor şi cristalelor biaxe în general, este valoarea unghiului axelor optice, 2 V.

Pentru determinarea acestui unghi este cel mai avantajos să se folosescă, în lumină convergentă, secţiuni perpendiculare pe bisectoarea unghiului ascuţit al axelor optice.

Figura de interferenţă se aduce în poziţie diagonală, cînd distanţa între melatope este maximă şi unghiul 2 V, în marime reală.
Intr-o asemenea secţiune, raza de lumină care se propagă prin cristal după direcţia axei optice cu unghiul V faţă de normală, se va refracta la ieşirea în aer, deci într-un mediu mai puţin dens, după un unghi E, mai mare ca V (fig.567).

După cum se ştie, axele optice constituite, în cristal, direcţii de monorefringenţă cu indicile de refracţie nm.

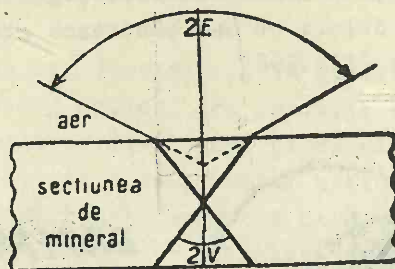


Fig. 567

Cunoscînd că raportul sinsurilor celor două unghiuri este egal cu raportul invers al indicilor de refracţie (pentru aer se ia n = 1), rezultă $\frac{\sin E}{\sin V}$ = nm, de unde $\sin V = \frac{\sin E}{nm}$.

Măsurînd unghiul E şi cunoscînd, din determinări prealabile valoarea indicilor de refracţie nm, se calculează, după relaţia de mai sus, valoarea unghiului axelor optice, 2V.

Pentru determinarea unghiului E se foloseşte metoda directă, constînd din măsurarea acestui unghi cu ajutorul unui goniometru, fie indirect, prin comparaţie cu alt mineral al cărui unghi este cunoscut.

- <u>In metoda directă</u>, cristalul este aşezat orizontal pe un suport al aparatului microscopic (numit uneori conoscop), astfel ca să se poată roti în jurul unei axe perpendiculare pe planul axelor optice.

Se aşează cristalul pe direcţia de monorefringenţă a uneia din axele optice, se notează diviziunile de pe goniometru şi vernier; se roteşte cristalul pe direţia planului axelor optice pînă se ajunge la direcţia de monorefringenţă a celei de-a doua axe optice şi se citesc din

nou indicaţiile goniometrului, calculîndu-se după aceea unghiul aparent, 2E.

- <u>In metoda indirectă,</u> secţiunea perpendiculară pe bisectoarea ascuţită, se aduce tot în poziţie diagonală. Cu ajutorul micrometrului ocular, care s-a aplicat în locul ocularului obişnuit,se măsoară distanţa D dintre firul reticular, care este perpendicular pe planul axelor optice şi una din melatope .

Din relaţia lui Mallard, $D = K \sin E$, se scoate valoarea lui E şi mai departe valoarea unghiului axelor optice.
K este o constantă a microscopului şi sistemului de lentile, care poate fi determinată cu ajutorul unei secţiuni dintr-un mineral cu unghiul cunoscut, prin aplicarea aceleeaşi formule.

In practică se stabileşte unghiul 2E corespunzător unei diviziuni a micrometrului.

3. POLARIZATIA ROTATOARE

3.1. Activitatea optică

După cum s-a văzut la cristalele anizotrope direcţiile axelor optice, iar la cristalele izotrope orice direcţie, sînt direcţii de monorefringenţă.
Toate secţiunile cristalelor izotrope şi secţiunile cristalelor anizotrope care sînt perpendiculare pe axele optice, rămîn întunecate între nicoli în cruce pentru orice poziţie.

S-a constatat însă că sînt unele cristale la care asemenea secţiuni rămîn tot timpul luminate la rotirea platinei microscopului.
Aceste cristale au proprietatea de a roti planul de polarizaţie al luminei. Oscilaţiile care se propagă pe aceste direcţii îşi rotesc planul de polarizare cu un unchi α , care depinde de substanţa cristalului, de grosimea secţiunii,

de lungimea de undă a luminii folosite şi de alţi factori.

Substanţele care au proprietatea de a roti planul polarizaţie, se spune că sînt substanţe optic active.

Pentru observarea acestui fenomen la microscopul polarizat se folosesc secţiuni mai groase, de obicei de cîţiva mm., pentru ca unghiul de rotire să fie remarcabil, iar figurile de interferenţă care se produc în lumină convergentă să fie mai pronunţate.

Unghiul de rotire α produs de o lamă de cristal cu grosimea de 1 mm. se numeşte unghi specific de rotire al substanţei.

Pentru diferitele radiaţii unghiul specific variază cu lungimea de undă. Astfel, pentru cuarţ, unghiul de rotire al luminii roşii (λ = 7600 Å) este 12,67; al luminii galbene (λ = 5900 Å), de 21,74° al luminii verzi (λ =5300 Å) de 27,54 Å şi pentru cea violetă (λ = 3800 Å) de 51,20 Å).

Rotind unul din nicoli, în sensul convenabil, de acest număr de grade, cristalul va trece la extincţiune pentru culoarea respectivă.

In lumină monocromatică secţiunea se va întuneca. In lumină albă însă, nu se va produce niciodată întunecarea secţiunii, în locul luminii din spectru ajunse la extincţiune va apare culoarea complementară acesteia.

Astfel, la rotirea convenabilă a nicolului, se va exclude întîi radiaţia roşie, cu unghiul specific cel mai mic, apărînd în locul său culoarea complementară verde, iar apoi se vor stinge, succesiv, culorile din spectru pînă la violet, apărînd în loc culorile complementare: galben, albastru, violet, pînă la roş, în aceeaşi ordine.

Insemnînd cu OP_o oscilaţia monocromatică a cărei trecere a fost permisă de polarizor (fig. 568)., iar oscilaţiile a căror trecere a fost permisă de cristal, deci rotite de unghiul α, cu OK, vedem că aceasta din urmă se descompune în analizor în componentele OP_1 şi OA_1, ultima determinînd luminarea cîmpului ori cum am roti platina microscopului.

Dacă rotim unul din nicoli de unghiul α, astfel ca direcţiile de vibraţie ale oscilaţiilor permise de acest nicol să fie perpendiculare pe direcţia oscilaţiilor luminii ce trece prin cristal, se va produce extincţia.

Aşa se măsoară unghiul de rotire al planului de polarizaţie a luminii.

Unele substanţe au puterea rotatoare mai mare, altele mai mică. De ex. cinabrul, are puterea rotatoare de 15 ori mai mare ca a cuarţului, pe cînd cloratul de sodiu, de 6 ori mai mică.

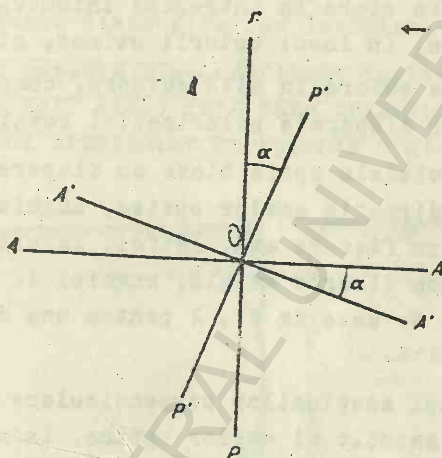


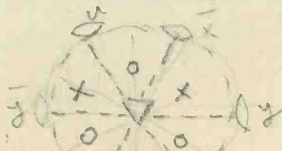
Fig. 568

3.2. Cristale dextrogire şi levogire

Există substanţe ale căror cristale sînt de două feluri din punct de vedere al activităţii optice: unele rotesc planul de polarizaţie spre dreapta - sînt dextrogire, altele îl rotesc spre stînga - sînt levogire.

Astfel, cristalele de cuarţ care au feţele de trapezoedru trigonal drept rotesc planul de polarizaţie spre dreapta, sînt dextrogire, iar cele care au feţele de trapezoedru stîng îl rotesc spre stînga, sînt levogire.

clasa axial
$L^3\ 3L^2$





In lumina convergentă, pe direcţiile de monorefringenţă ale cristalelor uniaxe, apar figurile de interferenţă compuse din inele izocromatice şi din izogira în formă de cruce neagră. In cazul cristalelor optic active, mijlocul crucii, pînă la primul inel negru din lumina monocromatică, sau colorat, din lumină albă, nu va mai fi întunecat, ci va fi luminat în culoarea radiaţiei respective pentru lumina monocromatică (fig.569 a), sau într-o culoare complementară din spectru pentru radiaţia albă.

Rotind, ca mai sus, anul din nicoli, pentru un anumit unghi specific, lumina monocromatică se va stinge şi crucea neagră va apare în întregime întunecată, iar în cazul luminii albe, în locul culorii stinse, mijlocul crucii negre se va colora în altă culoare, complementară. Aceasta se numeşte dispersia polarizaţiei rotatoare (569 b).

La cristalele optic biaxe cu dispersie înclinată şi asimetrică în direcţia axelor optice, unghiul de rotire este diferit pentru fiecare axă. Astfel, la cristalul de zaharoză, din clasa diedric axială, unghiul de rotire în lumină galbenă de Na este de $2^{o},2$ pentru una din axe şi de $6^{o},4$ pentru cealaltă.

In cazul secţiunilor perpendiculare pe bisectoarea unghiului ascuţit al axelor optice, la cristalele optic active, se produce o întrerupere a braţului obscur orizontal de izogiră prin două pete luminoase care înlocuiesc melatopele.


Fig. 569 a

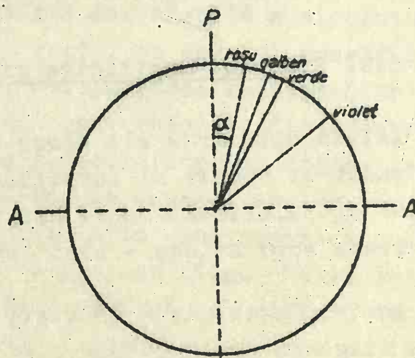


Fig. 569 b.

3. 3. Lame suprapuse

Spirala lui Airy. Dacă se suprapun două lame de cuarţ de aceeaşi grosime, de ex. 4 mm., din care una dextrogiră şi alta levogiră, în mijlocul crucii negre va apare o spirală izocromatică numită spirala lui Airy. Sensul acestei spirale este spre dreapta sau spre stînga, după cum se află aşezat de desupt cristalul dextrogir sau levogir fig.570 şi fig.571).

Experenţa lui Reusch. Suprapunînd într-un anumit sens de rotaţie, la 120° una de alta, o serie de lame de mica, inactivă, Reusch a obţinut polarizaţia rotatoare ca şi la cristalele de cuarţ dextrogire sau levogire.

Prin aceasta s-au confirmat ipotezele mai vechi (Pasteur, Van't Hoff etc.) după care polarizaţia rotatoare se datoreşte unui aranjament în spirală a atomilor din reţea.



Fig. 570

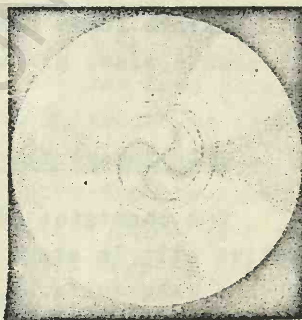


Fig. 571

3.4. Simetria cristalelor optic active

Intr-adevăr polarizaţia rotatoare s-a observat la cristalel lipsite de centru de simetrie şi de plane de

simetrie (clasele axiale şi primitive), care prezintă forme enantiomorfe, drepte şi stîngi. Acestea sînt în număr de 11:

L^1, L^2, L^3, L^4, L^6;

$3L^2, L^3 3L^2, L^4 4L^2, L^6 6L^2, 3L^2 4L^3$ şi $3L^4 4L^3 6L^2$.

In afară de acestea, polarizaţie rotatoare mai produc şi cristalele din cele două clase cu giroidă ale sistemului tetragonal, L^2_{4i} şi $L^2_{\underline{4}i}$ $2L^2 \frac{-}{-\ 2P}$ - precum şi cele două clase planale din categoria inferioară de singonii: P şi $L^2 \frac{-}{-\ 2P} \frac{}{-}$.

Aceqte 4 clase nu au axe helicoidale de simetrie dar prezintă, într-o direcţiune oarecare din structură, o dispoziţie spirală a particulelor componente.

Cristalele optic active fac parte din aceste clase şi prezintă forme enantiomorfe, dar nu toate cristalele din aceste clase şi cu forme enantimorfe sînt optic active.

Substanţe optic active în soluţie.

S-a constatat că există substanţe care sînt optic active atît în stare cristalină, cît şi în stare de soluţie, cum este sulfatul de litiu şi potasiu ($KLiSO_4$) din clasa C_6 sau sulfatul de magneziu ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) din clasa D_2.

Unele substanţe optic active în stare cristalină, nu mai au această activitate în stare de soluţie. Aşa este cazul cloratului de sodiu, care în stare cristalină prezintă o formă dextrogiră şi una levogiră, dar care în soluţie îşi pierd activitatea optică.

Dacă în soluţia saturată a $NaClO_3$ se aruncă un fragment de cristal se cristalizează din soluţie forma activă a fragmentului introdus.

De aici rezultă că activitatea optică a substanţei respective este legată numai de aranjamentul structural al cristalului.

Sînt deasemenea substanţe care sînt optic active în soluţie dar nu sînt active în stare cristalină.

3.5. Explicaţia activităţii optice.

a. Pentru cristale.

Fresnel a pus ipoteza că raza de lumină care vine de la polarizor şi care este polarizată liniar, intrînd în cristalul optic activ pe o direcţie de monorefringenţă, se descompune în două raze polarizate circular care se propagă în sensuri opuse şi cu viteze diferite în cei doi antipozi optici, drept sau stîng.

La ieşirea din cristal cele două raze vor interfera, reunindu-se iarăşi într-o rază polarizată liniar, dar din cauza vitezelor diferite, ele vor avea polarizarea diferită şi vor prezenta o anumită diferenţă de drum. Raza rezultantă nu va mai vibra în planul de vibraţie al razei incidente. Acest plan va fi rotit spre dreapta sau spre stînga, după cum va fi mai mare, viteza razei care se propagă circular spre dreapta sau a celei care se propagă cu polarizaţia circulară spre stînga.

Cei doi antipozi optici, au indici de refracţie diferiţi pentru cele două unde circulare polarizate, adică prezintă o birefringenţă circulară.

Mişcarea circulară nu se poate propaga decît după o direcţie de monorefringenţă. De aceea, la cristalul de cuarţ rămîne luminat numai mijlocul figurii de interferenţă, mijlocul crucii negre.
Mai departe de axa optică, mişcarea devine din ce în ce mai eliptică şi apoi liniară. De aici încolo apar braţele crucii negre ale izogirei.

Diferenţa între indicii vibraţiilor circulare este foarte mică ajungînd doar pînă la 0,00071. In direcţia axei optice, unde birefringenţa cristalului de cuarţ devine nulă, predomină efectul mişcării circulare şi mijlocul crucii dispare.

In direcţiile înclinate faţă de axa optică, birefringenţa cristalului creşte continuu pînă la ng-np = 0,0091. In aceste direcţii, cu birefringenţa ridicată, figura de interferenţă revine la aspectul normal al cristalelor uniaxe.

Cloratul de potasiu este optic activ. Fiind cristalizat în sistemul cubic el este izotrop şi deci are birefringenţă nulă pe toate direcţiile, aşa că şi polarizaţia rotatoare se produce pe orice direcţie.

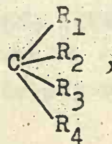
b. La soluţiile substanţelor optic active, acest fenomen nu mai poate fi pus pe seama structurii cristaline, care a fost distrusă la solvire.

Aşa cum au conceput Pasteur şi ceilalţi fondatori ai stereochimiei, plecînd de la acizii tartrici, polarizaţia rotatoare este atribuită aici asimetriei moleculare, aranjării asimetrice a atomilor sau radicalilor diferiţi în moleculă.

Activitatea optică în stare de soluţie se observă în deosebi la substanţele organice şi mai rar la cele anorganice, ca de ex. la periodatul de sodiu ($Na_2I_2O_8.6H_2O$) din clasa C_3.

Considerînd atomul de carbon aşezat în mijlocul unui tetraedru, iar valenţele exprimate prin vectori, îndreptate spre vîrful tetraedrului, se pot prezenta următoarele situaţii.

1). La cele 4 valenţe se leagă radicali identici. Atunci nu vor exista izometri.

2) Radicalii sînt diferiţi, de ex. 

,

atunci pot exista doi izomeri cu configuraţia enontiomorfă (fig.572), care nu se pot suprapune.
Dacă însă $R_1 = R_2$, cei doi izomeri se pot suprapune; puterea rotatoare nu mai apare.

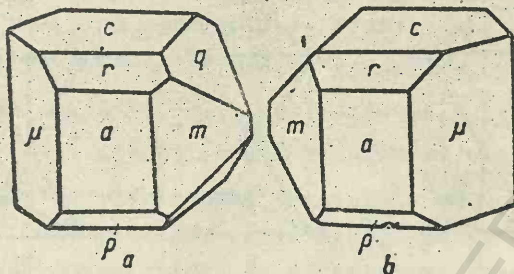


Fig.572.

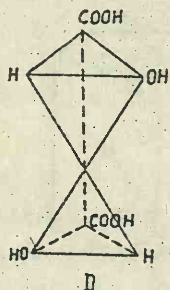
In cazul acizilor tartrici, acidul levogir, (fig.573) şi cel dextrogir (fig. 574),nu prezintă, după cum se vede, nici un plan de simetrie în molecula lor, pe cînd acidul mezotartric, inactiv (fig.575) prezintă un plan de simetrie.Inactivitatea sa se explică printr-o compensare intramoleculară a celor două puteri rotatoare.

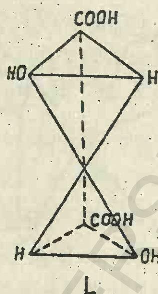
In cazul acidului racemic care se consideră un "amestec" echimolecular al celor doi antipozi optici, dextro şi levogir, nu mai este vorba de-o compensaţie intermoleculară, între o moleculă dextro şi una levogiră.

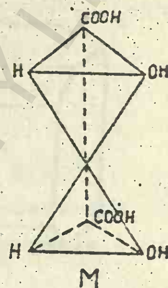
In anumite condiţii, acizi activi pot fi separaţi din acidul racemic, pe cînd din acidul inactiv mezotartric nu se pot,în nici un fel,obţine acizi optic activi.

Urmărind succesiunea radicalilor din cei doi anitipozi optici pe schemele din figurile arătate mai sus (COOH,OH,H), se constată că într-un caz se parcurge drumul unei spirale stîngi (acidul levogir) iar în celălalt caz, drumul unei spirale drepte (acidul dextrogir).

Și aici, ca și în dispoziţia reticulară, proprie structurii cristaline, activitatea optică este legată tot de existenţa unor direcţii helicoidale.







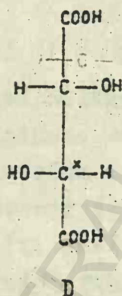


Fig.574 a

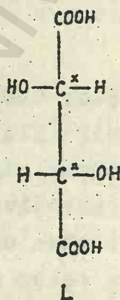


Fig.573a

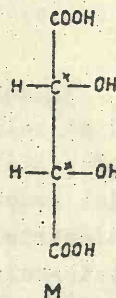


Fig.575

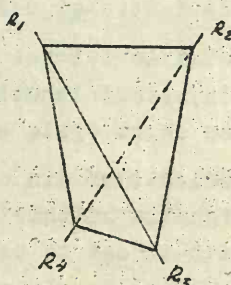


Fig.573b

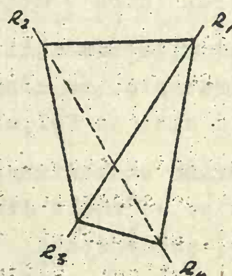


Fig.574 b.

4. MASA UNIVERSALA FEDOROV

4.1. Principii . După cum am văzut, pentru cercetarea poliedrelor cristaline, la 1889, E.S.Fedorov a introdus goniometrul teodolit, cu ajutorul căruia se pot determina toate unghiurile dintre fețele unui cristal cu o singură aşezare a cristalului pe suportul aparatului.
Se pot determina coordonatele sferice ale polilor acestor fețe, adică se poate stabili dispoziția în spațiu a fețelor de cristal şi apoi, prin proiecție stereografică, aceasta se reprezintă grafic în mod riguros şi expresiv.

Cînd se carcetează cristalele la microscop, în lumina paralelă, este necesar să se facă, pentru acelaşi mineral, determinări pe secțiuni cu diferite orientări în cristal; în general se aleg secțiuni perpendiculare pe axa optică sau secțiuni perpendiculare pe bisectoarea unghiului ascuțit al axelor optice.

In studiul petrografic pe secțiuni subțiri din roci, cristalele aceluiaşi mineral sînt foarte variat orientate şi cu greu se pot găsi asemenea secțiuni cu orientare convenabilă pentru cercetare.

Această dificultate a înlăturat-o tot Fedorov, concepînd şi construind, cîțiva ani mai tîrziu (1893-1894), tot pe principiul teodolitului,un dispozitiv care, aplicat la microscopul polarizant, dă posibilitatea să se ducă un acelaşi cristal din secțiunea subțire, în diferite poziții, cu orientările dorite.Acest dispozitiv se numeşte acum masa sau mesuța universală a lui Fedorov.

4.2. Utilizare. Cu masa Fedorov se pot determina: forma indicatricei, direcțiile din indicatrice, semnul optic, poziția secțiunii în raport cu indicatricea, planul axelor optice şi de asemenea se determină înclinarea planelor de maclă şi de clivaj în raport cu secțiunea, se măsoară unghiurile dintre fețe etc.

4.3. Constructie (fig.576) Masa **Fedorov** se compune dintr-un stativ inelar (a) prevăzut cu două console (c), între care, prin două semiaxe (p) este susţinut un suport inelar (b).

- Pe acest suport este aşezat un inel gradat (3) pe care sînt fixate, de-o parte şi de alta, două arce, arcele lui Wright (W). Pentru lucru aceste arce se ridică în poziţie perpendiculară pe cercul gradat iar în poziţie de repaos se culcă pe inelul gradat.

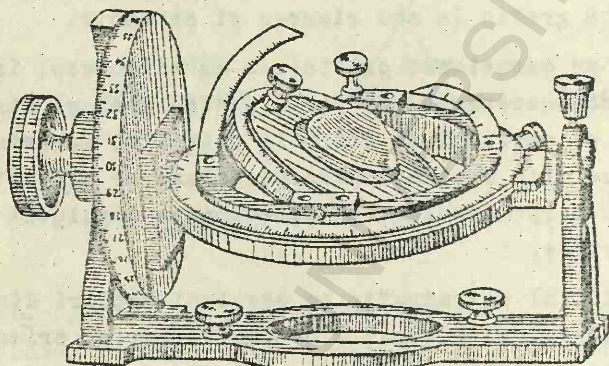


Fig. 576.

Consolele, semiaxele şi arcele Wright sînt fixate pe aceeaşi direcţie, pentru lucru, în poziţia axei cristalografice $y\bar{y}$.

- Pe partea exterioară a uneia din console este fixată o rozetă cu tambur gradat care se roteşte într-un plan vertical, odată cu cercul gradat (3) în faţa unui inel pe care se află vernierul tamburului gradat (V_1).

Spre interior pe semiaxa suportului inelar sprijinită de consola din partea opusă, se găseşte vernierul inelului gradat de pe suport (V_2).

- In interiorul inelului gradat (3) se găseşte un alt inel gradat (2), suspendat în consolă pe primul, prin cele două capete ale unui ax diametral. In poziţia iniţială a cercului (3) aceasta are direcţia axei cristalografice

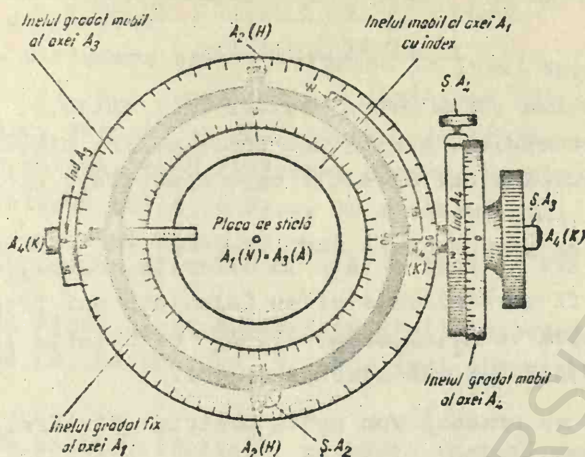


Fig. 577

Pe acest inel (2) este aplicat un al treilea inel (negradat) (1), mobil,care este în fapt suportul preparatului microscopic.Unghiul de rotire a inelului (1) odată cu preparatul, se citeşte pe inelul gradat (2), faţă de care se roteşte.

- Lama cu secţiunea subţire se aplică pe o placă de sticlă în formă de cerc. Dedesuptul plăcii de sticlă şi deasupra lamei se aplică două segmente emisferice de sticlă cu montură metalică. Emisferele au indice de refracţie apropiat de cel al mineralului cercetat. Astfel pentru plagioclazi se folosesc emisfere cu n=1,55.

Intre secţiune şi placa de sticlă pe care se aplică, precum şi pe feţele de contact ale emisferelor se pune un lichid de imersiune refringent (de obicei glicerină) pentru a se evita producerea reflexiei totale.

Prin capetele monturilor metalice ale emisferelor preparatul astfel aranjat, se fixează cu două şuruburi pe inelul negradat (1), în poziţia iniţială, după axa cristalografică $x\bar{x}$.

4. 4. Direcţiile şi axele de rotire ale celor trei inele

Cu mişcarea circulară a acestor trei inele şi a platinei microscopului, o secţiune poate suferi mişcări de rotaţie în jurul a cinci direcţii care constituie axele sistemului.

Aceste axe au fost notate în diferite moduri, dintre care două pot fi paralelizate şi au folosinţă mai frecventă. Notaţia lui Berek cu A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 şi notaţia lui Reinhardt cu N,A,H,K,M, în aceeaşi ordine.

In cele ce urmează vom arăta poziţia fiecărei axe (fig.577).

In jurul acestor axe, inelele mesuţei sufere două feluri de mişcări circulare:

- rotiri în propriul lor plan, după axele perpendiculare pe ele (A_1,A_3) şi

- rotiri în jurul unor axe cuprinse în planul lor, adică rabateri ale cercului respectiv (A_2,A_4).

- La acestea s-ar adăuga rotirea,de primul tip, în plan orizontal a platinei microscopului cu tot cu mesuţă, după axa acestuia (A_5).

Inelul interior (1), are două mişcări de rotire:

- Una,în jurul axei perpendiculare pe el, A_1 sau N (normală); unghiurile de rotirese citesc, în acest caz pe cercul gradat (2) care are o poziţie fixă în raport cu inelul interior (1).

- Alta, împreună cu inelul gradat (2) de rotire, în jurul unei axe cuprinse în planul său A_4, numită şi axă de control (K). In poziţie de plecare, axa are direcţia axei cristalografice y $\bar{y}$, unghiurile de rotire se citesc pe cele două arce gradate,ridicate vertical (W), care în poziţia iniţială de lucru a mesuţei sînt îndreptate în direcţia axei cristalografice z$\bar{z}$.

Inelul gradat exterior (3), are deasemenea două mişcări de rotire:

- O mişcare ce efectuează în jurul axei perpendiculare pe el, A_3, numită şi axă auxiliară (A); în poziţie de plecare, aceasta se confundă cu axa microscopului şi de aceea se notează cu M (Fedorov, Duparc). Unghiurile de rotire se citesc chiar pe cerc, cu ajutorul unui vernier (V_2), fixat la suportul circular care leagă mesuţa de console din capătul y.

In fine, platina microscopului, împreună cu mesuţa fixată pe ea, se roteşte în jurul axei microscopului A_5 sau M.

In poziţie iniţială, cu toate inelele orizontale, axele A_1, A_3 şi A_5 (N, A şi M), ocupă aceeaşi poziţie verticală $z\bar{z}$), adică poziţia axei microscopului, iar axele perpendiculare între ele, A_2 şi A_4 (H şi K) sînt situate în planul orizontal comun al cercurilor, pe direcţiile $x\bar{x}$, respectiv $y\bar{y}$.

4.5. Determinări ale formei, poziţiei şi elementelor indicatricei

Determinarea formei indicatricei, a poziţiei şi direcţiilor sale în cristal se bazează pe observarea extincţiunilor care se produc la rotirea secţiunilor în diferite direcţii după axele mesuţei Fedorov.

a. Izotropia şi anizotropia cristalului. Secţiuni circulare (Schema C).

1) Mesuţa avînd toate elementele în poziţie iniţială de lucru şi rotind de 360^o inelul cu preparatul (1) în jurul axei (N), se pot prezenta două situaţii:

(a) - Cristalul se luminează şi se întunecă alternativ; aceasta arată că este anizotrop.

(b) - Cristalul rămîne tot timpul întunecat; el poate fi izotrop sau este vorba de o secţiune perpendiculară pe

axa optică într-un cristal anizotrop uniax sau biax(1 a schema C.).

(2) Plecînd din nou din poziţia iniţială a elementelor şi rotind de data aceasta axa A_4(K) într-un sens sau altul, se pot prezenta iarăşi două situaţii pentru cristalul întunecat:

- (a) Cristalul se luminează şi atunci este anizotrop (2 a sch.C)

- (b) Cristalul rămîne mai departe întunecat şi atunci poate fi izotrop, uniax perpendicular pe axa optică sau biax în secţiune perpendiculară pe una din axele optice, dar numai în cazul cînd planul axelor optice este perpendicular pe direcţia axei A_4 = K (2b).

(3) Se readuce axa K în poziţia de 0^o şi se roteşte axa A_2 = H împreună cu cristalul întunecat (2b) într-un sens sau altul (3). Se pot prezenta iarăşi două situaţii:

(a) cristalul se luminează, ceea ce înseamnă că este anizotrop (3a);

(b) Cristalul rămîne întunecat şi atunci poate fi izotrop ori uniax, perpendicular pe axa optică (3b).

(4) Dacă, după ce se înclină secţiunea în jurul axei H, se roteşte axa K din poziţia 0^o, cristalul care a fost întunecat (3b) rămîne, mai departe, în extincţiune, înseamnă că este izotrop (4b);

Dacă însă se luminează, înseamnă că este anizotrop uniax cu secţiunea perpendiculară pe axa optică (4a).

(5) Dacă cristalul luminat după rotirea axei H (3a) sau cristalul care a rămas luminat şi la rotirea axei K (2a,3c) rămîn şi acum luminate, înseamnă că sînt cristale biaxe perpendiculare pe axa optică, primul cu planul axelor optice orientat N-S (4c), al doilea orientat E-V (4d).

SCHEMA C.

Secţiune circulară, după rotirea de 360° a axei A_1 = N

întuneric
(1 a)

După rotirea din jurul axei A_4 = K
(2)

întuneric
(2b)

După rotirea faţă de A_2 = H axa A_4 = K fiind readusă la 0°.
(3)

întuneric
(3b)

Cu aceeaşi poziţie, înclinată faţă de axa A_2 = H, rotind secţiunea şi în jurul axei A_4 = K
(4)

întuneric
(4 b)
izotrop
(4 b)

lumină
(4 a)
uniax ⊥ pe axa optică
(4 a)

lumină
(3 a)

lumină
(4 c)
mineral biax ⊥ pe axa optică
(4 c)
cu planul axelor optice orientat N-S
(4c)

lumină
(2 a)
lumină
(3 c)
lumină
(4 d)
(4 d)
cu planul axelor optic orientat E-V.
(4 d)

SCHEMA E

Secţiune eliptică, după rotirea de 360° a axei A_1 = N

↓

lumină
2 extincţii
(1 b)

↓

Cristalul adus pe rînd în fiecare poziţie de extincţie cu direcţia N - S, se rotesţ axa A_4 = K

↓

(5)

- într-o poziţie → întuneric (5 a)
- în cealaltă poziţie → lumină (5 b)
- în ambele poziţii → întuneric (5 c) / lumină (5 d)

Inclinînd cristalul după axa A_2 = H după ce axa A_4 = K a fost adusă la 0°

(6)

- (5 a) → întuneric (6 a) / lumină (6 b)
- (5 b) → întuneric (6_1)
- (5 c) → întuneric (6_2)
- (5 d) → lumină (6_3)

Cu aceeaşi poziţie indicată faţă de axa A_2 = H, rotind secţiunea în jurul axei A_4 = K.

(7)

- întuneric (7 a) → Cristal uniax în secţiune principală → axa optică ll cu dir. N-S → (7 a)
- lumină (7 b) → Cristal uniax în secţiune principală → axa optică ll cu direc. E-V → (7 b)
- lumină (7_1) → Cristal uniax în secţiune oarecare → cu secţiunea principală N-S → (7_1)
- lumină (7_2) → Cristal uniax în secţiune oarecare → cu secţiunea principală orientată E-V → (7_2)
- lumină (7_3) → Cristal biax → secţiune ⊥ pe un plan de simetrie optic → (7_3)
- lumină (7_4) → Cristal biax → secţiune oarecare → (7_4)

b. - Determinări de cristale anizotrope în secțiuni eliptice (Schema E)

După cum s-a putut urmări, mai sus a fost vorba numai de secțiuni circulare, monorefrigente care, la rotirea inițială a axei A_1 (N) au rămas tot timpul întunecate.

Secțiunile birefringente, care au prezentat în această rotire două direcții de extincție (1 b sch.E), vor fi analizate în detaliu în cele ce urmează.

(5) Se rotește,pe rînd cristalul în jurul axei K, după aducerea lui în fiecare poziție de extincție cu direcția N-S.

- Intr-o poziție,secțiunea rămîne întunecată la rotire (5a), în cealaltă se luminează (5b); cristalul este uniax.

- Secțiunea, sau rămîne întunecată (5c), sau se luminează (5d) în ambele poziții, cristalul este biax.

(6) Pentru cristalele uniaxe. Aducînd axa K la 0° și rotind în jurul acei H, se observă că pe direcția anterioar întunecată (la rotirea axei K), secțiunea se luminează (6b) sau rămîne întunecată (6a).

- Dac rămîne întunecată,înseamnă că avem de-a face cu o secțiune principală (paralelă cu axa optică) a cristalului uniax.

- Dacă se luminează,este vorba de-o secțiune înclinată (oarecare)

(7) Controlînd secțiunea principală astfel înclinată față de axa H, prin rotire în jurul axei K se pot prezenta două situații:

- Cristalul rămîne întunecat și atunci axa optică a secțiunii principale este paralelă cu direcția axei H (N-S); (7a).

- Cristalul se luminează și atunci axa optică este paralelă cu direcția axei K (E-V), (7 b).

(8) Controlînd secţiunea "oarecare" care a fost luminată în poziţie înclinată faţă de axa H, la rotirea axei K, aceasta rămîne tot luminată, ceea ce înseamnă că secţiunea este oblică ("oarecare") faţă de axa optică, dar că secţiunea principală a cristalului este orientată paralel cu axa H sau N-S (7_1).

(9) Direcţia de extincţie în raport cu axa A_1 (N), care la rotirea în jurul axei K (acum adusă la 0^o) se luminase, se întunecă din nou dacă se roteşte axa H (6_1).

(10) Dacă însă, cu această înclinare faţă de axa H se controlează secţiunea prin rotirea axei K, ea se luminează din nou.

Aceasta înseamnă că avem de-a face cu o secţiune "oarecare" a cristalului uniax, dar că secţiunea sa principală este orientată în direcţia E-V.

Pentru cristalele biaxe, care la rotirea în jurul axei K rămîn, întunecate sau luminate, atît într-o poziţie de extincţie cît şi în cealaltă, se readuce axa K la 0^o.

(11) Inclinîndu-se secţiunea după axa H, se constată că:

- dacă secţiunea rămăsese pentru ambele direcţii de extincţie, întunecată la rotirea anterioară a axei K, atunci rămîne la fel, întunecată şi acum (6_2).

- dacă secţiunea se luminează pentru ambele direcţii, se luminează şi acum în ambele direcţii de exincţie (6_3).

(12) Secţiunea astfel înclinată după axa H, se roteşte acum după axa K (care fusese adusă la 0^o înainte de această înclinare).

Se constată că ambele direcţii sînt luminate, ceea ce confirmă anizotropia biaxă a cristalului şi anume:

- Secţiunea care a fost întunecată şi s-a luminat este o secţiune perpendiculară pe un plan de simetrie optic, pe cînd, în aceeaşi situaţie, o secţiune circulară uniaxă ar fi rămas întunecată (7_3).

- Secţiunea care a fost şi a rămas tot luminată este o secţiune "oarecare" în cristalul biax (7_4).

In concluzie, în felul acesta s-au recunoscut:

- Cristale izotrope (4b),

- Cristale anizotrope,uniaxe cu secţiunile perpendiculare pe axa optică.

- Cristalele uniaxe cu secţiuni principale (paralele cu axa optică) care au:

- axa optică paralelă cu axa H (7a),

- axa optică paralelă cu axa K (7b).

- Cristalele uniaxe cu secţiunile "oarecare" (înclinate faţă de axa optică (7_1 7_2), la care se recunoaşte:

- dacă au secţinile principale orientate N-S (7_1) sau

- au secţiunile principale orientate în direcţia E-V (7_2)

- Cristalele anizotrope,biaxe, în secţiuni perpendiculare pe axa optică, care au:

- planul axelor optice orientat pe direcţia N-S (4_c)

- planul axelor optice orientat în direcţia E-V (4d)

- Cristalele biaxe,în secţiuni perpendiculare pe un plan de simetrie optic (7_3).

- Cristalele biaxe în secţiuni "oarecare" (7_4).

4.6. Determinarea semnului optic

a. - La cristalele uniaxe,o secţiune principală se aduce în poziţie paralelă cu axa K şi apoi se roteşte de 45°.

La introducerea compensatorului se va constata o creştere în ordinea culorii de interferenţă pe direcţia ng a compensatorului în cazul cînd cristalul este optic pozitiv şi o scădere a ordinului de culoare în cazul cînd este optic negativ.

Pentru cristalele biaxe, după ce secţiunile perpendiculare pe bisectoarea ascuţită se aduc în poziţie paralelă cu axa K şi apoi au fost rotite la 45^{o}, în poziţie diagonală, se determină semnul optic cu ajutorul compensatorilor.

Dacă bisectoarea unghiului ascuţit al axelor optice este ng, cristalul este optic pozitiv.

dacă np este bisectoarea acestui unghi, atunci cristalul este optic negativ.

4.7. Determinarea unghiului axelor optice

Cu ajutorul mesuţei Fedorov, unghiul axelor optice se măsoară după procedeul deja prezentat sau se determină cu ajutorul stereogramelor în care s-a proiectat una din axe.

4.8. Determinarea poziţiei elementelor geometrice

a. Poziţia feţelor de cristal se determină scoţind analizorul şi aducînd urma feţei secţionate în poziţie paralelă cu axa H.

După aceea, se înclină secţiunea în jurul acestei axe pînă cînd urma feţei de cristal se subţiază la maximum. In această poziţie, faţa este perpendiculară pe axa K. Coordonatele acestei poziţii, n şi h, se citesc pe cercul gradat al axei N şi respectiv pe arcele Wright.

b. Poziţia planelor de clivaj după diferite direcţii şi a planelor de maclă se determină în mod asemănător, căutîndu-se ca prin adaptarea microscopului să se obţină linii cît mai subţiri ale urmelor de plan.

4.9. Reprezentarea grafică a datelor

a. Principii.

Pentru interpretarea măsurătorilor în scopul determinării caracterelor optice, a caracterizării cristalografice a mineralului şi uneori, a stabilirii compoziţiei sale chimice, rezultatele obţinute cu mesuţa Fedorov sînt trecute în diagrame stereografice sub formă de puncte şi curbe.

Acestea se compară apoi cu anumite stereograme determinatoare, cum sînt cele ale lui Reinhardt pentru feldespaţii palagioclazi (fig. 578 şi 579), a căror determinare o dăm ca exemplu.

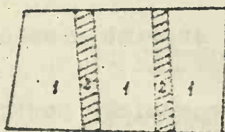


Fig. 578

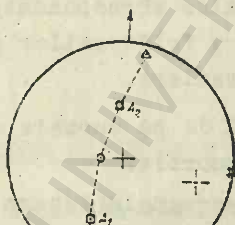


Fig. 579

b. Determinarea feldespaţilor plagioclazi

Metoda este foarte mult folosită în studiul acestor minerale care constituie componenţii principali ai rocilor magmatice.

Compoziţia chimică variabilă a acestora şi diferitele moduri de maclare pe care le prezintă plagioclazii, sînt indicatoare deosebit de importante pentru caracterizarea rocilor respective şi pentru interpretarea desfăşurării procesului magmatic în care s-au format.
Datele optice obţinute cu mesuţa Fedorov dau tocmai posibilitatea determinării compoziţiei chimice şi a legilor de maclare ale plagioclazilor.

In acest scop se determină unghiurile corespunzătoare pentru axele N,H,K notate respectiv cu n,h,k, după

- poziţia direcţiilor de extincţie în raport cu urma planelor de maclare sau alte elemente geometrice ale cristalului, deci:

- pentru ng, np şi nm unghiurile n şi h

- pentru poziţia axelor optice, respectiv a_1 şi a_2, indicii k şi k';

- pentru poziţia planului de clivaj, indicii n şi h

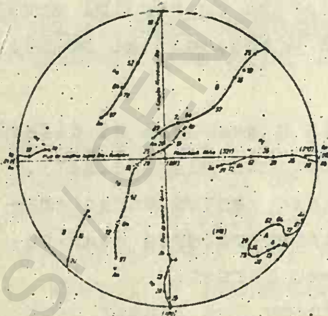
- la fel pentru poziţia planului de maclă, indicii n şi h..

Reţeaua Vulf, cu aceste proiecţii se suprapune peste stereogramele determinatoare prevăzute cu curbele de migraţie a polilor corespunzători diferiţilor termeni din seria izomorfă a feldspatilor plagioclazi în cazul diferitelor legi de maclare.

Polii de pe curbele de migrare exprimă procentual conţinutul de anortit.

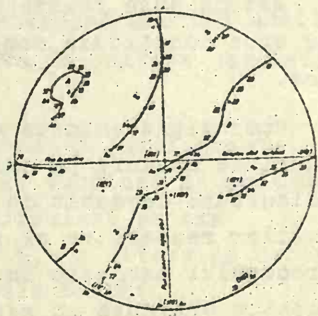
Stereogramele determinatoare reprezintă poziţia elementelor optice fie în raport cu axele cristalografice, (fig. 580 a,b) fie în raport cu axele de simetrie optică (fig. 581).

II zona [001]



a

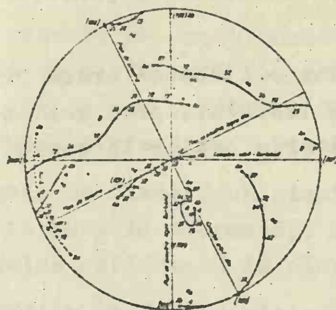
⊥ zona [001]



b

Fig.580

II cu [010] - de simetrie optică   Fig. 581



5. STUDIUL CRISTALELOR OPACE LA MICROSCOP

Cristalele cu mare capacitate de absorbție a luminei nu mai sînt transparente nici în secțiuni obișnuite (0,02 mm). Ele se studiază prin reflexie cu ajutorul microscopului calcografic.

5.1. Microscopul calcografic

Acesta este un microscop polarizant la care s-a adaptat un dispozitiv numit iluminator opac.

Iluminatorul opac este prevăzut cu un bec electric de la care se transmite lumina prin nicolul polarizor și apoi prin reflexie pe fața argintată a unei prisme de sticlă, așezată într-o jumătate a tubului microscopului, spre secțiunea lustruită a cristalului opac ce urmează a fi studiată.

Lumina becului este, după cum știm, galbenă, ceea ce ar face să nu se aprecieze corect culoarea cristalului și să nu se poată distinge astfel nuanțele mai fine de culoare. Pentru a o face, într-o anumită măsură, lumină albă ca lumina naturală se interpun, în fața polarizorului niște filtre colorate.

Intre polarizor şi secţiune se interpune un condensator prin care trece lumina la suprafaţa lustruită a ccistalului.

De aici, lumina reflectată trece prin obiectiv, printr-un filtru al analizorului, prin analizor şi în cele din urmă imaginea trece prin ocular la ochiul observatorului (fig.582).

MICROSCOPUL CALCOGRAFIC

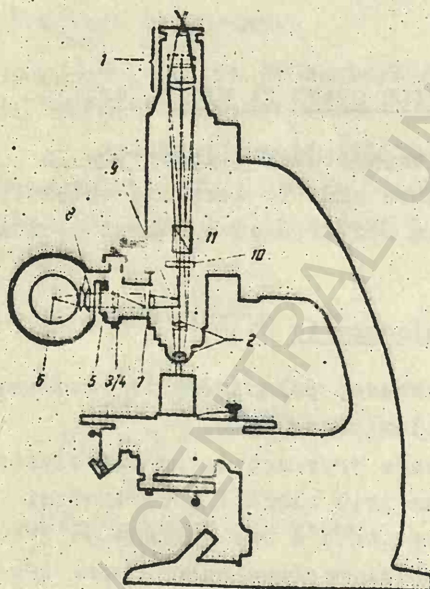


Fig.582 a

ILUMINATOR OPAC

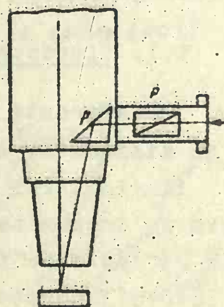


Fig.582 b.

5.2. Cercetarea cristalelor

Metoda este folosită în special pentru studiul minereurilor şi se numeşte calcografie.

Pentru aceasta se secţionează proba, iar suprafaţa perfect plană se şlefuieşte din ce în ce mai fin pentru a nu avea goluri sau crăpături şi apoi se lustruieşte pentru a deveni perfect reflectată.

După aceea se fixează cu plastilină pe o lamă de sticlă, astfel ca pusă la microscop, suprafaţa lustruită să trimită lumina reflectată în cîmpul acestuia.

Observaţiile se fac şi aici cu un singur nicol sau cu nicoli paraleli şi cu nicoli încrucişaţi.

Cu microscopul calcografic se studiază puterea de reflexie, culoarea, policroismul de reflexie, anizotropia etc. precum şi caracterele structurale ca granulaţia, conturul, concreşterea, clivajele, spărturile, maclele etc.

a. Cu un singur nicol

- Puterea de reflexie se exprimă prin raportul dintre intensitatea luminoasă reflectată şi cea incidentă, $R = \frac{Ir}{Ii}$ şi depinde de indicele de refracţie şi de coeficientul de absorbţie al mineralului respectiv.

La mineralele izotrope, R rămîne neschimbat la rotirea platinei microscopului.

La mineralele anizotrope, variază cu direcţia de la un minim R_1 la un maxim R_2. Reflexiile extreme R_1 şi R_2 se numesc reflexii uniradiale, iar diferenţa lor ΔR se numeşte bireflexie sau policroism de reflexie.

Puterea de reflexie mineralelor anizotrope se exprimă prin semisuma reflexiilor uniradiale $R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2)$. In fapt aceasta se apreciază în poziţia de 45^o a secţiunii, cînd intensitatea este medie.

Bireflexia şi reflexiile uniradiare de determină în poziţiile 0° şi 90°.

Pentru măsurători se foloseşte microfotometrul sau un dispozitiv cu celulă fotoelectrică, iar aprecierea aproximativă se face cu ochiul prin comparaţie cu minerale cunoscute şi cu celelalte minerale din secţiune.

In general mineralele de gangă, apar mate.

- Culoarea mineralelor metalifere depinde de capacitatea de reflexie pentru diferitele radiaţii din spectrul luminii albe.

Acestea arată că reflexia este selectivă şi variază cu lungimea de undă.

Majoritatea mineralelor metalifere prezintă culoarea albă în diferite nuanţe care sînt de obicei asemănătoare cu culoarea albă dată de galenă.

Sînt însă unele minerale care prezintă culori caracteristice.
Astfel, calcozina apare albăstruie, calcoperita, galbenă, pirotina brună etc.

b. Intre nicoli încrucisaţi

Aici cristalele izotrope rămîn tot timpul întunecate sau luminate la rotirea platinei microscopului.

Cristalele anizotrope rămîn întunecate numai pe direcţiile axelor optice, pe cînd în celelalte secţiuni prezintă de patru ori extincţiune şi de patru ori luminozitate maximă, în două culori (la 45°).

In lumină reflectată, unele minerale din sistemul cubic, cum este pirita, magnetita etc., prezintă fenomene de anizotropie.

- Clivajul, spărturile, conturul mineralelor se recunosc printr-o iluminare intensă a urmelor lor la fiecare 180°.

- Reflexe interne colorate de obicei în roş sau brun apar la unele minerale ca ilmenitul, cromitul etc. tot pe urmele de clivaj, spărturi şi pe conturul cristalelor.

c. Atacul cu reactivi

Pentru unele determinări, secţiunea lustruită se tratează cu anumiţi reactivi corozivi.

Reactivii folosiţi pentru atac trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- Să reacţioneze rapid, disolvînd mineralul fără a intra în combinaţie chimică cu el;

- Asupra aceluiaşi mineral să acţioneze selectiv pe diferitele sale direcţii;

- Să nu formeze cu mineralul un precipitat insolubil;

- Să acţioneze la temperaturi obişnuite;

- Să nu degaje vapori şi gaze vătămătoare;

Atacul cu reactivi se face în două scopuri:

- In scopul determinării mineralului (coroziune diagnostică) şi

- pentru scoaterea în evidenţă a texturii agregatului (coroziune texturală.

- Pentru determinarea mineralului se pune cu un fir de platină puţin reactiv pe suprafaţa lustruită şi se observă la microscop schimbările care se produc.

De ex. HNO_3 acţionează cu efervescenţă asupra Ag;HCl şi $FeCl_3$ acţionează fără efervescenţă, iar HCN nu reacţionează.
Asupra galenei, HNO_3 acţionează ca şi HCl fără afervescenţă, iar KCN ca şi $FeCl_3$ nu reacţionează.
Asupra stibinei, care are aceeaşi culoare albă ca şi ga-

lena HNO_3 acţionează fără efervescenţă, pe cînd HCl nu mai acţionează. In schimb, reacţionează simplu KCN.

Sînt tabele cu reactivii şi reacţiile specifice, care alături de culoare, reflexie şi alte caractere, ajută la determinarea mineralelor.

In cazul acestor reacţii de coroziune diagnostică se iau măsuri pentru a proteja microscopul faţă de vaporii reactivilor.

- Pentru a pune în evidenţă structura şi textura agregatului, se curăţă perfect suprafaţa lustruită a probei, după care se introduce timp de 1-10 secunde în reactivul respectiv.

Eşantionul scos din reactiv se spală bine pentru a împedica formarea de săruri pe suprafaţa sa, se usucă şi apoi se pune la microscop.

Pe suprafaţa care a devenit acum mată, vor apărea o serie de adîncituri şi ridicături care formează un relief de coroziune foarte caracteristic.
Se pun astfel în evidenţă lamele de maclă, planele de translaţie, conturul granulelor, orientarea lor, structurile zonare etc.

Studiul calcografic al mineralelor opace s-a dezvoltat în ultimele cîteva decenii, dar el prezintă o mare importanţă, atît pentru recunoaşterea mineralelor, stabilirea paragenezei lor şi elucidarea **problemelor de geneză**, cît şi pentru cunoaşterea granulaţiei, a modului de concreştere a sistemelor de minerale metalifere şi a raporturilor lor cu mineralele de gangă, în scopul stabilirii tehnologiei de preparare a minereurilor.

5.

C R I S T A L O G R A F I A -
F I Z I C Ă

B.

A L T E
P R O P R I E T A T I   F I Z I C E
A L E
C R I S T A L E L O R

La introducerea [illegible]

[illegible]

[illegible] determină semnul [illegible] torilor.

Dacă bisectoarea unghiului [illegible] este [illegible]

Dacă nu este bisectoarea acestui unghi, [illegible] cristalul este optic negativ.

7. Determinarea unghiului optic [illegible]

Cu ajutorul [illegible] Fedorov, [illegible]

[illegible]

8. [illegible] fețele de cristal se determină unghiul [illegible]

[illegible]

În această poziție, [illegible] este perpendiculară [illegible] corespunzătoare [illegible] pozitiv, [illegible] și [illegible] axei [illegible] și respectiv pe arcele Wright.

9. Poziția [illegible] de clivaj [illegible] și a planelor de maclă se determină [illegible]

5.

C R I S T A L O G R A F I A   F I Z I C A

B. ALTE PROPRIETAȚI FIZICE ALE CRISTALELOR

XXIII.

P R O P R I E T Ă Ț I L E   T E R M I C E

1. RAZELE CALORICE. CAPACITATEA DE ABSORBȚIE

Intru totul analoge cu proprietățile optice ale cristalelor, proprietățile termice reflectă comportarea cristalelor la acțiunea razelor calorice, care se deosebesc de cele luminoase, în această privință, doar prin lungimea lor de undă.

Și razele calorice se polarizează la trecerea lor prin cristale, iar razele polarizate vibrează tot în azimuturi perpendiculare. Deasemenea, cristalele care au polarizație rotatoare pentru razele luminoase, au polarizație rotatoare și pentru razele termice (ex. cuarțul).

Și razele calorice se reflectă pe planele de cristale și se refractă la trecerea lor prin cristale.

Ca și pentru proprietățile optice, vom distinge, din punct de vedere al proprietăților termice, cristale izotrope și anizotrope; cristale anizotrope uniaxe și biaxe; cristale anizotrope uniaxe și biaxe pozitive sau negative.

CAPACITATEA DE ABSORBȚIE

După cum sînt cristale transparente și cristale opace pentru razele luminoase, tot astfel sînt și cristale

transparente şi opace pentru razele calorice. Cele transparente se numesc cristale diatermane, iar cele opace, adiatermane.

După cum majoritatea cristalelor au o absorbţie selectivă (după lungimea de undă) pentru razele luminoase, adică sînt colorate, tot astfel sînt şi cristalele care exercită o absorbţie selectivă pentru razele calorice, adică sînt "colorate" din acest punct de vedere. "Incolore" din punct de vedere termic sînt puţine substanţe: KCl, $NaCl$, $AgCl$, ZnS etc.

De obicei cristalele care sînt transparente pentru razele luminoase sînt transparente şi pentru razele calorice. Unele cristale fac însă excepţie de la această regulă.
Aşa este cazul calcitei, gipsului, alaunului şi în special al gheţei, care sînt parţial sau total adiatermane.

Cristalele opace pentru razele luminoase sînt însă, în general, opace pentru razele termice, adică sînt adiatermane.

2. CONDUCTIBILITATEA TERMICA

Analogă cu propagarea luminii, conductibilitatea termică este o proprietate vectorială continuă, care se exprimă printr-un coeficient specific de conductibilitate k. = $f(v, t, \Delta t^2, L)$

Acesta reprezintă cantitatea de căldură transmisă ortogonal prin faţa unui cub cu latura de 1 cm. în unitatea de timp, cînd diferenţa de temperatură între faţa de incidenţă şi faţa opusă a cubului este de $1^{o}C$. Coeficientul k se exprimă în cal/cm/S/grad.

Suprafaţa înfăşurătoare a vectorilor care reprezintă valoarea lui k pe diferite direcţii sau suprafaţa izotermă, este analogă cu indicatricea optică a cristalelor.

La cristalele izotrope, din sistemul cubic, va avea forma unei sfere; la cristalele din categoria mijlocie de singonii va avea forma unui elipsoid de rotaţie alungit sau turtit, iar la cristalele din categoria inferioară de singonii va avea forma unui elipsoid cu 3 axe.

Referindu-se la suprafeţele izoterme construite cu vectorii coeficienţilor de conductibilitate şi prin analogie cu indicii de refracţie putem nota la cristalele uniaxe cu $k_{(g)}$ şi $k_{(p)}$, iar la cristalele biaxe cu $k_{(g)}$, $k_{(m)}$ şi $k_{(p)}$, coeficienţii de conductibilitate pe direcţiile principale.

Astfel în cazul calcitei, din sistemul trigonal, $k_{(g)}$ =0,096 este în direcţia axei principale, iar $k_{(p)}$=0,083 în direcţia perpendiculară.
La cuarţ, $k_{(g)}$= 0,0325 în direcţia axei principale şi $k_{(p)}$= 0,0173 în direcţia perpendiculară.
La gipsul cristalizat în sistemul monoclinic, $k_{(g)}:k_{(m)}:k_{(p)}$ = 0,42:0,64:1.

Senaremont, primul care a studiat conductibilitatea termică la cristale, a determinat forma suprafeţei termice prin următoare experenţă:
Punînd capătul unui fir de argint încălzit în contact cu faţa acoperită cu ceară a unui cristal se constată că în jurul firului căldura se propagă în două moduri:

- cu aceeaşi viteză în toate direcţiunile, suprafaţa de topire a cerei căpătînd forma de cerc;
- cu viteze diferite pe diferitele direcţiuni, suprafaţa de topire a cerei căpătînd forma de elipsă (fig.583 a, b,c,d,e,f,g).

La cristalele izotrope rezultă pe toate feţele numai cercuri.
La cristalele anizotrope nu rezultă cercuri decît pe feţele perpendiculare pe axa termică; la cristalele uniaxe, perpendicular pe-o singură direcţie, axa principală de simetrie, la cristalele biaxe, la feţele perpendiculare pe două direcţiuni corespunzătoare celor două axe termice.

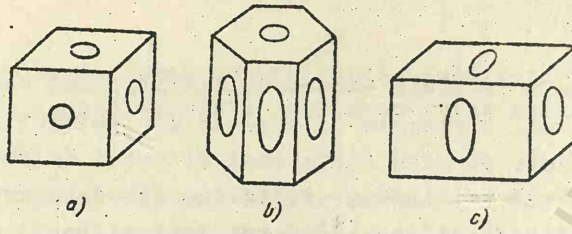


Fig. 583.

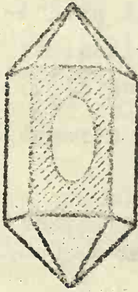


Fig. 583 d.

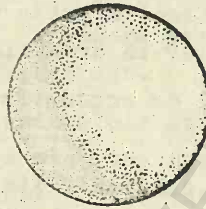


Fig. 583 e

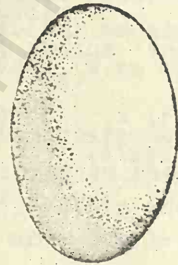


Fig. 583 f.

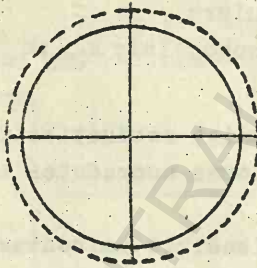


Fig. 583 g.

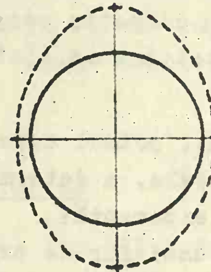


Fig. 583 h

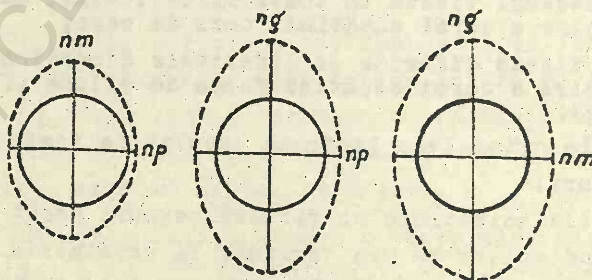


Fig. 583 i

Prin aceasta s-a verificat că şi din punct de vedere termic, cristalele izotrope şi anizotrope optic, sînt tot izotrope şi anizotrope, suprafeţele termice reprezentative fiind întru totul analoge cu indicatricele optice.

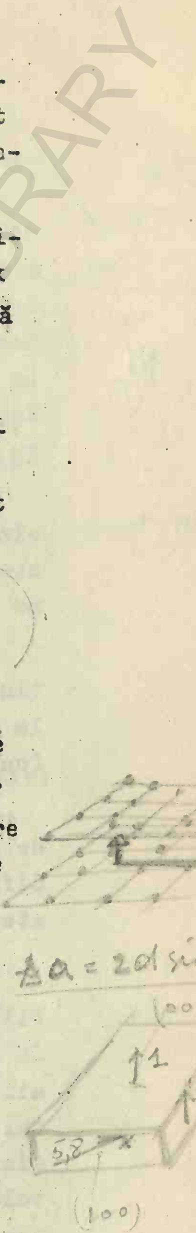
Şi aici, cînd axa elipsoidului de rotaţie coincide cu direcţia de conductibilitate maximă, cristalul uniax este pozitiv, iar cînd coincide cu conductibilitatea minimă cristalul este termic negativ.

Cristalele biaxe la care direcţia de conductibilitate maximă coincide cu bisectoarea ascuţită a unghiului axelor termice sînt pozitive, iar cristalele la care conductibilitatea minimă coincide cu această direcţie sînt termic negative.

Conductibilitatea termică este strîns legată de densitatea reticulară; cu cît aceasta este mai mare, cu atît şi conductibilitatea este mai mare.

Acest lucru iese pregnant în evidenţă în cazul structurilor stratificate, unde densitatea reticulară este mult mai mare în interiorul stratelor decît între strate.

La grafit unde distanţa dintre planele reticulare $d_{(10\bar{1}0)}$ este 1,42 Å, iar distanţa dintre planele reticulare orientate paralel cu baza, $d_{(0001)}$ = 3,40 Å, conductibilitatea pe direcţia axei a este de patru ori mai mare decît pe direcţia perpendiculară.



La mica albă (monoclinică) conductibilitatea în direcţia planelor (100), a planului de simetrie, este de 5,8 ori mai mare decît în direcţia axei c a planelor (001), iar în direcţia planelor (010) a axei de simetrie perpendicular pe planul de simetrie, de 6,3 ori mai mare decît în direcţia axei c.

Anizotropia termică se manifestă mult mai accentuat decît anizotropia optică. La ridicarea temperaturii însă, această diferenţă de conductibilitate se atenuiază.

Pentru aceeaşi substanţă, conductibilitatea este mai mare la cristale decît la starea amorfă.

3. DILATAREA TERMICA

In general, prin încălzire cristalele îşi măresc volumul, se dilată. Sînt însă şi unele cazuri, mai rare, cînd prin încălzire pînă la o anumită temperatură, volumul cristalului se micşorează, cristalul se contractă, iar peste această temperatură începe să crească din nou. La temperatura respectivă cristalul are volumul minim şi densitatea maximă. Aşa se întîmplă cu diamantul la -42,3°C, cu oxidul cupros la -4,3°C etc.

Şi dilatarea termică se explică printr-un coeficient care se numeşte coeficientul de dilatare, ce reprezintă alungirea unui cm. de cristal la creşterea temperaturii cu 1°C.

Dilatarea este tot o proprietate vectorială continuă. Coeficienţii de dilatare variază cu direcţiunea la cristalele anizotrope şi uneori această variaţie este foarte accentuată.

Odată cu creşterea temperaturii însă coeficientul de dilatare se modifică într-un raport invers, astfel că diferenţa dintre conductibilitatea pe diferite direcţii se atenuează.

Dilatarea este invers proporţională cu conductibilitatea termică.
Cu cît coeficientul de conductibilitate este mai mare, cu atît coeficientul de dilatare este mai mic pentru un cristal, pe aceeaşi direcţie. Astfel în cazul calcitei raportul dintre coeficienţii de dilatare este a:c=1:0,85 iar raportul dintre coeficienţii de conductibilitate este a:c = 0,083: 0,096.

Ca şi conductibilitatea şi dilatarea termică se poate reprezenta cu ajutorul coeficienţilor de dilatare pe diferitele direcţii, prin aceleaşi suprafeţe sferice sau elipsoidale, caracteristice fiecărei categorii de singonii şi deasemenea caracteristice simetriei feţei (fig. 583 b).

Dacă se taie o sferă dintr-un corp cristalin izotrop şi se încălzeşte, aceasta îşi măreşte volumul dar rămîne tot o sferă.
Dacă însă se încălzeşte o sferă tăiată dintr-un cristal anizotrop, sfera se transformă într-un elipsoid cu 2 sau 3 axe, după cum este tăiată dintr-un cristal cu simetria categoriei mijlocii sau inferioare de singonii (fig. 583 h,i).

La poliedrele cristaline izotrope, prin dilatare fețele rămîn paralele cu poziția lor inițială. La cristalele anizotrope, rămîn paralele cu poziția inițială numai fețele perpendiculare pe axele de simetrie, pe cînd cele înclinate îşi modifică unghiul de înclinare odată cu dilatarea.

Pe aceeaşi direcție, coeficientul de dilatare variază cu temperatura, însă această variație nu este prea importantă.

In cazul calcitei raportul dintre parametri este:

la - 165°C, a:c = 1:0,8508

la - 20°C, a:c = 1:0,8548

la + 596°C, a:c = 1:0,8733

La unele cristale, odată cu dilatarea pe o direcție se produce contracția pentru direcția perpendiculară. Astfel elipsoidul de calcită, la încălzire, se dilată după axa principală L^3 şi se contractă în direcția perpendiculară.



Odată cu dilatarea cristalului se modifică şi proprietățile optice; indicii de refracție se micşorează; se modifică birefringența şi unghiul axelor optice, iar puterea rotatoare a cuarțului creşte.

Dilatarea termică are o mare importanță în construcțiile tehnice pentru temperaturi înalte şi cu variații mari şi bruste de temperatură.

Materialele refractare folosite în industria metalurgică, sticla şi materialele ceramice folosite în procese cu variaţii mari de temperatură se confecţionează din materiale cu coeficient de dilatare foarte mic.

Se dă ca exemplu spodumenul Li Al$[Si_2O_6]$, care chiar la temperaturi de peste 1000 C are un coeficient de dilatare mai mic de $2,10^{-6}$mm.

5.

C R I S T A L O G R A F I A   F I Z I C A

B. ALTE PROPRIETATI FIZICE ALE CRISTALELOR

XXIV.

P R O P R I E T A Ț I L E   M A G N E T I C E   Ș I   E L E C T R I C E.

1. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE CRISTALELOR

Atunci cînd un corp cristalizat este așezat între polii unui electromagnet sau ai unui magnet puternic, corpul este străbătut de fluxul liniilor de forță și în cristal se formează un cîmp magnetic indus. Indensitatea B a cîmpului magnetic indus depinde de intensitatea cîmpului magnetic inductor, care este reprezentată prin coeficientul de permeabilitate magnetică μ, după formula $B = \frac{H}{\mu}$

Permeabilitatea magnetică a corpului pentru liniile de forță este raportată la permeabilitatea magnetică a aerului luat ca unitate.

Dacă se suspendă cu un fir izolator, între polii magnetului, o baghetă de cristal sau un tubușor de sticlă cu pulbere de cristal, bagheta sau tubușorul se orientează, fie axial, adică paralele cu liniile de forță și sînt atrase de magnet, fie ecuatorial, adică perpendicular pe liniile de forță și sînt respinse de magnet.
Cristalele care se orientează în direcția liniilor de forță sînt cele cu permeabilitatea magnetică $\mu > 1$. Se spune că acestea sînt paramagnetice. Așa sînt mineralele care conțin fier, berilul etc.

Cristalele cu permeabilitate magnetică $\mu<1$ se orientează ecuatorial între polii magnetului şi se spune că sînt diamagnetice. Aşa este calcita, Ag, Bi etc.

Capacitatea de magnetizare a unui cristal într-un cîmp magnetic inductor mai este exprimată şi prin coeficientul de suscetibilitate magnetică $h = \frac{I}{H}$ în care I reprezintă intensitatea magnetizării cristalului, H intensitatea cîmpului magnetic inductor, iar coeficientul de susceptibilitate K este luat în raport cu susceptibilitatea magnetică a aerului, considerată egală cu zero.

Susceptibilitatea magnetică poate fi pozitivă sau negativă.

Susceptibilitatea magnetică variază cu intensitatea cîmpului magnetizat, crescînd pînă la o anumită valoare a intensităţii, după care începe să scadă.

Magnetizarea scade odată cu creşterea temperaturii pînă ce dispare la o anumită temperatură, caracteristică cristalului respectiv, numită temperatură critică sau punct Curie.

Pentru magnetită punctul Curie este de 525°C iar pentru pirotină 300°C.

Intensitatea inducţiei magnetice care se dezvoltă în cristale în anumite condiţii favorabile, este direct legată de simetria cristalului şi se manifestă ca o proprietate vectorială continuă, asemănătoare cu proprietăţile termice şi cele optice.

Şi din punct de vedere magnetic deci, cristalele para sau diamagnetice pot fi izotrope, anizotrope, uniaxe pozitive sau negative şi biaxe pozitive sau negative.

Dacă se taie o sferă dintr-un cristal izotrop (cubic) şi se atîrnă cu un fir între polii unui electromagnet puternic, această sferă poate sta în echilibru în orice poziţie. Inducţia magnetică acţionează la fel în orice direcţie. Cristalul este izotrop şi din punct de vedere magnetic.

Pentru a constata dacă este dia sau paramagnetic se atîrnă între polii magnetului un tub cu pulbere de cristal.

Cristalele din categoria mijlocie de singonii sînt şi d.p.d.v. magnetic uniaxe. Ele pot avea para sau diamagnetismul cel mai puternic sau cel mai slab, fie în direcţiunea axei, fie în direcţia perpendiculară pe axa elipsoidului magnetic.
In primul caz sînt diamagnetic sau paramagnetic uniax pozitive, în cel de-al doilea, sînt dia sau paramagnetic uniax negative.

Dacă se taie o sferă dintr-un cristal optic uniax şi se atîrnă între polii electromagnetului cu un fir care merge în prelungirea axei, cristalul para sau diamagnetic va rămîne în echilibru în orice poziţie.Direcţia axială este o poziţie de izotropie magnetică asemănătoare cu direcţia de monorefringenţă a indicatricei optice, adică o axă magnetică.

Dacă însă se atîrnă cristalul cu elipsodul de inducţie într-o poziţie perpendiculară pe axă atunci el se va orienta într-o anumită poziţie de echilibru, după cum urmează:

- cristalul paramegnetic pozitiv se va aşeza axial (de ex. siderita);

- cristalul paramagnetic negativ se va aşeza ecuatorial (de ex. turmalina);

- cristalul diamagnetic pozitiv se va aşeza ecuatorial (de ex. calcita);

- cristalul diamagnetic negativ se va aşeza axial (de ex.zirconul).

La cristalele biaxe există ca şi în cazul indicatricei optice, un elipsoid de inducţie cu 3 diametre principale, în care există 2 secţiuni circulare, deci 2 axe magnetice perpendiculare pe acestea.

Dacă se taie o sferă dintr-un asemenea cristal și se atîrnă între cei 2 poli, în direcția uneia din axele magnetice, aceasta va rămîne în echilibru ca și cum cristalul ar fi izotrop.

Atîrnînd-o în alte poziții însă, va căuta anumite orientări.

Axele de simetrie ale elipsoidului de inducție coincid la sistemul rombic cu cele 3 axe L^2, la sistemul monoclinic, una coincide cu L^2 iar celelalte două se găsesc în planul de simetrie, iar la sistemul triclinic elipsoidul are o poziție oarecare.

In general, atunci cînd cristalul este scos din cîmpul magnetic inducția încetează. Acesta este magnetismul temporar.

Sînt însă și cristale al căror magnetism de inducție se păstrează și după scoaterea lor din cîmpul magnetic. Acestea au un magnetism remanent.

Pirotina și oligistul, care sînt magnetic uniaxe, au un magnetism remanent foarte mare în direcția axei și foarte mic în direcția perpendiculară.

Sînt unele minerale cristalizate care prezintă un magnetism natural propriu, cum este în general magnetita, Fe_3O_4. Acesta este un magnetism permanent.

Aplicațiile practice în separarea magnetică a mineralelor ca și în prospectarea magnetometrică a zăcămintelor de fier prezintă o deosebită importanță și sînt larg introduse.

2. PROPRIETATILE ELECTRICE

Dintre proprietățile electrice ale cristalelor va fi prezentată mai întîi conductibilitatea electrică, deci o proprietate care se referă la cristalele bune conducătoare de electricitate, iar apoi proprietățile electrice

ale cristalelor rău conducătoare de electricitate sau izolatoare. Din această categorie fac parte termoelectricitatea, piroelectricitatea, piezoelectricitatea şi polarizarea electrică.

2. 1. Conductibilitatea electrică

Din punct de vedere al conductibilităţii se deosebesc cristalele bune conducătoare electric şi rău conducătoare, izolatoare sau dielectrice.

Bune conducătoare de electricitate sînt metalele, unele minerale cu proprietăţi metalice ca pirita, calcopirita etc., iar rele conducătoare sînt în general cristalele mineralelor cu aspect sticlos, ca de ex.mica cuarţul etc.
Există şi tranziţii, cristale cu conductibilitate intermediară, cum se întîlneşte la unele sulfuri, sulfosăruri etc.

Se deosebeşte deasemenea o conductibilitate ionică (de ex. în soluţii) şi o conductibilitate electronică (de ex.la metale).

Conductibilitatea electrică este o proprietate vectorială continuă întrutotul asemănătoare cu conductibilitatea termică şi deci poate fi reprezentată prin suprafeţe asemănătoare cu indicatricea.

Suprafaţa conductibilităţii specifice a cristalelor izotrope este o sferă.

La cristalele uniaxe această suprafaţă are forma unui elipsoid de rotaţie pozitiv sau negativ, de ex. la bismut a : c = 1: 1,6 (+) pe cînd la oligist a : c = 1,96 : 1(-)

La cristalele anizotrope biaxe, suprafaţa de conductibilitate electrică este un elipsoid cu 3 axe.

La metale conductibilitatea variază foarte puţin cu direcţiunea pe cînd la unele minerale şi mai ales la cele puternic dielectrice, conductibilitatea variază mult cu direcţiunea.

Astfel, conductibilitatea electrică a cuarțului pe direcția axei principale (L^3) este de sute de ori mai mare decît pe direcțiile perpendiculare.

Inversul conductibilității este rezistența electrică și de obicei în măsurători se folosește aceasta. Rezistența, deci și conductibilitatea, variază odată cu modificarea temperaturii. La încălzire crește rezistența electrică a cristalelor. Și această variație se manifestă mai slab la metale și mai puternic la cristalele dielectrice.

Aplicatiile practice ale conductibilității, deosebit de importante pentru geologie, sînt:

- Separarea electrostatică a mineralelor, care se bazează pe marea variație a conductibilității de la un mineral la altul și

- Prospectarea electrometrică a subsolului, care se bazează deasemenea pe conductibilitatea diferită a mineralelor, rocilor și minereurilor.

Metodele de prospecțiune electrometrică se bazează pe inversul conductivității, adică pe rezistivitate, care determină intensitatea curentului ce trece prin corpul mineral respectiv, cînd i se aplică o anumită diferență de potențial.

In afară de prospecțiunea electrometrică a mineralelor se folosește și carotajul electric pentru prospectarea zăcămintelor de petrol, precum și pentru studiul structural petrografic și tehnico-geologic al unor formațiuni, în vederea marilor construcții industriale și a barajelor.

2.2. Termoelectricitatea

Dacă se studiază două metale iar capetele lor libere se leagă printr-un conductor, de ex. de cupru, în circuit intercalîndu-se un galvanometru, se constată că

la încălzirea punctului de sudură se produce un curent electric. Acesta se numeşte curent termoelectic, iar cele două metale sudate constituie un cuplu termoelectric.

Materialele de la care se scurge curentul se numesc termoelectric pozitive, cele spre care se îndreaptă, termoelectric negative.

Pentru metale a fost stabilită o serie termoelectrică de la cele mai pozitive la cele mai negative şi anume:

(+) Sb, As, Pe, Zn, Au,Cu,Pb,Sn,Ag, Mn,Co,Pd,Pt,Ni,Bi (-)

Curentul termoelectric este cu atît mai puternic cu cît termenii cuplaţi sînt mai îndepărtaţi în serie.

Deasemenea, cu cît se încălzeşte cuplul la o temperatură mai înaltă, cu atît curentul termoelectric este mai puternic.

Pe aceasta se bazează construcţia termocuplurilor pentru măsurarea temperaturilor foarte înalte ale cuptoarelor electrice etc. la care termometrele obişnuite nu pot fi folosite. De ex. Pt.-Pt, Rh pînă la 1600°, sau Ir - Ir,Ru pînă la 2000°.

Unele minerale dau termocupluri care produc curent mult mai puternic decît metalele. Astfel cuplul pirită-calcopirită dă un curent de 7,8 ori mai puternic decît termenii extremi ai seriei de mai sus (Sb-Bi),iar cuplul pirită-galenă de 13 ori mai mare.

Termoelectricitatea este legată atît de natura cristalelor cuplate cît şi în mod esenţial-de structura internă.

Astfel se constată că chiar două cristale ale aceluiaşi mineral, pirita, dar care au forme hemiedrice de semn contrar şi deci aranjament structural invers, unul dodecaedru pentagonal (+) şi celălalt, dodecaedru pentagonal (-) pot forma un cuplu termoelectric care dă un curent mai puternic de cît al cuplului Sb-Bi.

Deasemenea s-a constatat că şi din două baghete tăiate pe două direcţii diferite ale unui aceluiaşi cristal anizotrop, bun conducător de electricitate, de ex.Sb sau Bi, pot forma un cuplu termoelectric.

Impurităţile dintr-un mineral îi pot modifica puterea şi chiar sensul termoelectric.De aceea se întîlnesc minerale de acelaşi fel, care însă, faţă de acelaşi metal, la cuplare dau uneori putere termoelectrică pozitivă, iar alteori negativă.

Fenomenul este reversibil. La trecerea unui curent electric printr-un asemenea cuplu se produce încălzirea lui la punctul de sudură.

P i r o ş i p i e z o e l e c t r i c i t a t e a

Pentru cristalele izolatoare, rău conducătoare de electricitate deci, sînt caracteristice două proprietăţi aceea de a se încărca electric pozitiv la un capăt şi negativ la capătul opus, la variaţia temperaturii,ceea ce constituie piroelectricitatea şi aceea de a se încărca electric la compresiune sau tracţiune, ceea ce constituie piezoelectricitatea.

2.3. Piroelectricitatea

Incălzind la mijloc un cristal de turmalină se constată că acesta se încarcă electric pozitiv la un capăt şi negativ la capătul opus.

Polul care se încarcă pozitiv la încălzire se numeşte pol analog, cel care, la încălzire, se încarcă negativ se numeşte pol antilog.

In cazul răcirii pînă la temperatura iniţială, sarcina de la cei doi poli dispare.

Dacă se răceşte însă cristalul sub temperatura inițială, cristalul se încarcă din nou electric la cele două capete, dar în mod invers; polul analog se încarcă negativ şi cel antilog,pozitiv.

Acest fenomen este pus în evidenţă prin următoarea experenţă a lui Kundt:

Se încălzeşte cristalul într-o baie de aer şi apoi se trece repede prin flacăra unui bec de gaz legat la pămînt printr-un fir metalic. In acest mod,prin intermediul flacărei,se descarcă electricitatea produsă pe suprafaţa cristalului la încălzire.

Se lasă cristalul să se răcească pînă la temperatura inițială (a camerei).După aceea, se suflă printr-o sită deasă de mătase şi se lasă să cadă lent pe suprafaţa cristalului un amestec de pulbere fină de sulf şi miniu de plumb.

Intr-o parte se va depune numai pulbere roşie de miniu, iar în cealaltă parte,numai pulbere galbenă de sulf.
Pulberea de miniu, încărcată pozitiv prin frecare la trecerea prin sită, se depune la polul încărcat negativ, iar pulberea de sulf, încărcată negativ, se depune la polul care s-a încărcat pozitiv în timpul răcirii cristalului.

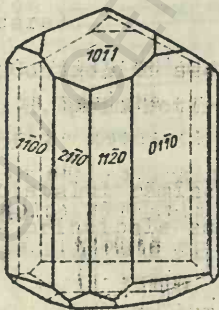


Fig. 584 a



Fig. 584 b.

Haüy a pus în legătură fenomenul de piroelectricitate cu simetria cristalului. După cum știm, turmelina cristalizată în clasa C_3 are o axă L^3 polară, așa cum se observă la forma poliedrică unde se găsesc fețe diferite la cele două capete ale axei (fig. 584).

Piroelectricitatea se manifestă numai la cristalele cu axe polare de simetrie și anume la cele 5 clase care au numai axe, L^1, L^2, L^3, L^4, L^6 și la cele 5 clase planale cu P, $L^2 2P$, $L^3 3P$, $L^4 4P$ și $L^6 6P$.

In clasa L^1, toate direcțiile sînt polare, iar în clasa cu P sînt polare toate direcțiile, afară de cele perpendiculare pe planul de simetrie.

In celelalte clase există cîte o singură direcție polară, cea a axei principale de simetrie.

Polaritatea se explică prin aranjarea ionilor din șirurile reticulare, cu ordine diferită de succesiune în cele două sensuri, așa cum se vede din fig.585 a,b.

Cantitatea de electricitate care se formează la cei doi poli este cu atît mai mare cu cît diferența de temperatură este mai mare și cu cît secțiunea cristalului este mai mare. Ea nu depinde însă de lungimea cristalului.



Fig. 585 b

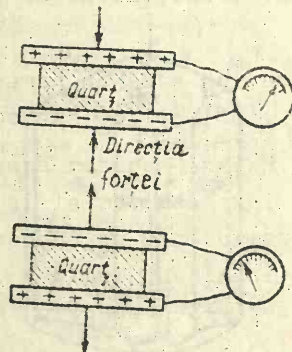


Fig. 585 c

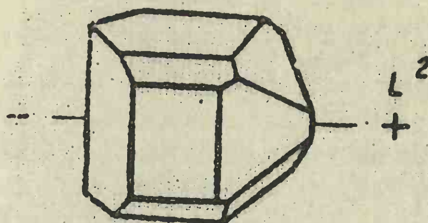


Fig. 585 d.

Mai sînt cristale, care prezintă fenomenul de piroelectricitate şi în alte clase, dar acestea se încarcă electric numai la încălzire neuniformă. De ex. blenda, din clasa Td, Apar în acest caz patru axe polare care corespund cu cele patru axe L^3. La fel la cloratul de potasiu din clasa T.

2.4. Piezcelectricitatea

Fenomen analog cu piroelectricitatea, piozoelectricitatea constă din aceea că atunci cînd un cristal dielectric este supus la un efort mecanic de compresiune sau tracţiune, exercitat pe direcţiunea unei axe polare, acesta se încarcă la un capăt al axei cu sarcină pozitivă şi la celălalt capăt cu sarcina negativă.
Polii pozitivi la compresiune, sînt negativi la tracţiune şi invers.

Acesta este efectul piezoelectric direct.

Se cunoaşte însă şi fenomenul invers, cînd sub acţiunea unui cîmp electric se produce dilatarea sau contracţia cristalului, după semnul în care se leagă cei doi electrozi (+ şi -) de capetele axei polare.

Acesta este efectul piezoelectric invers.

Cuarţul din clasa $L^3 3L^2$ prezintă ca axe polare cele 3 axe L^2 de pe mijlocul muchiilor de prismă.

Dacă o lamă de cuarţ tăiată perpendicular pe una din axele polare şi montată între două plăci metalice, care îndeplinesc rolul de electrozi, este supusă la un efort de compresiune, plăcile se încarcă cu sarcini electrice egale, dar de semn contrar pentru cele două feţe opuse ale lamei. La tracţiune polii se inversează (fig. 585 c).

Dacă efortul mecanic este exercitat în direcţia axei L^3 nu se produce nici un efect piezoelectric, axa L^3 nefiind polară.
Deasemenea,cristalele de cuarţ care prezintă macla Braziliană (dr) + (st.) nu prezintă calităţi piezoelectrice.

Dacă se stabileşte o diferenţă de potenţial alternativ între cele două plăci aşezate pe feţele lamei, se produce o dilatare şi contracţie alternativă a lamei pe direcţia axei polare adică lama vibrează.
Frecvenţa vibraţiilor va fi egală cu frecvenţa potenţialului alternativ.

Cuarţul joacă rolul de transformator al energiei mecanice în energie electrică şi invers.

Mărimea sarcinei electrice rezultată în urma efortului mecanic depinde de mărimea acestei forţe (f) şi de constanta piezoelectrică a cristalului (k) astfel că $q = fk$.

De aici rezultă că sarcina electrică nu depinde de grosimea lamei.

Atît efectul piezoelectric direct cît şi cel invers se produce în general, la cristalele care n-au centru de simetrie, cu excepţia celor din clasa O, cu $3L^4 4L^3 6L^2$, care din cauza simetriei prea ridicate au constantele piezoelectrice egale cu zero.

Importanţa efectului piezoelectric este foarte diferită la diferitele cristale. Cele mai importante cristale piezoelectrice sînt cele de cuarţ şi cele de sare Seignette.

Deasemenea, cristalele unor substanţe dau efecte piezoelectrice diferite pe direcţii diferite.

Piezoelectricitatea cristalelor ionice se explică tot prin polaritatea succesiunii alternative a ionilor în şirurile reticulare (fig. 585 a,b).

Aplicaţiile practice ale cristalelor piezoelectrice sînt foarte variate: stabilizatori de frecvenţă în radioemisie, oscilografe, amplificatoare şi microfoane piezoelectrice, generatoare de ultrasunete etc.

Ultrasunetele care se produc prin efectul piezoelectric invers se propagă prin apă la 10 km. cu viteza de 1300 m/s şi de aceea se folosesc la comunicaţiile dintre nave, la măsurarea adîncimii mărilor, la depistarea obstacolelor şi submarinelor etc.

2.5. Polarizarea dielectrică

Cristalele dielectrice se comportă într-un cîmp electric tot aşa cum am văzut că se comportă într-un cîmp magnetic.

O sferă tăiată dintr-un cristal dielectric şi aşezată între doi conductori electrici cu sarcini de semn contrar (+ şi -) se electrizează şi se orientează, în poziţia de echilibru, cu axa de electrizare în direcţia liniilor de forţă ale cîmpului electric.

Polarizarea dielectrică a cristalului corespunde cu magnetizarea de inducţie.

Aşa cum am cunoscut în cazul magnetizării coeficientul de susceptibilitate magnetică (k) se cunoaşte şi în cazul polarizării electrice un coeficient de susceptibilitate electrică (η, etc.).

Valoarea polarizării electrice, P depinde de natura, simetria şi structura cristalină, exprimate prin coeficienţii de susceptibilitate şi de constantele dielectrice (ε).

Susceptibilitatea electrică depinde de structura reticulară a cristalului, în fond, de natura şi aranjarea atomilor sau ionilor, în care se produc deplasări ale sarcinilor lor pozitive şi negative sub influenţa cîmpului electric inductor.

Valoarea constantelor dielectrice este cu atît mai mare, cu cît densitatea reticulară este mai mare.

Astfel, la calcită, în direcţia perpendiculară pe axa c, unde densitatea este mai mare, şi constanta dielectrică $\varepsilon = 8{,}58$ este mai mare decît în direcţia axei c unde $\varepsilon = 8{,}02$.

La baritină, care are densitatea maximă a reţelei în direcţia axei b, şi constanta dielectrică în această direcţie este mai mare :

$$\varepsilon_a : \varepsilon_b : \varepsilon_c = 7{,}65 : 12{,}6 : 7{,}7.$$

Si aici se cunosc cristale electric izotrope şi cristale anizotrope, uniax-pozitive, uniax negative, biax pozitive şi biax negative, iar poziţia elipsoizilor este în acelaşi fel orientată în raport cu simetria cristalului.

De ex. NaCl, care este izotropă, are $\varepsilon = 5{,}77$; calcită, trigonală, este uniax negativă, $\varepsilon_a = 8{,}58$ iar $\varepsilon_c = 8{,}02$. Cuarţul, tot trigonal, este uniax pozitiv şi are $\varepsilon_a = 4{,}34$ iar $\varepsilon_c = 4{,}60$.

5.

CRISTALOGRAFIA FIZICA

B. ALTE PROPRIETATI FIZICE ALE CRISTALELOR

XXV.

PROPRIETĂTILE MECANICE.

Totalitatea forţelor care ţin legate între ele particulele componente ale unui corp solid într-o stare de echilibru ce determină forma şi volumul său specific, asigură prin aceasta coeziunea corpului respectiv.

La corpurile amorfe omogene aceste forţe se exercită cu aceeaşi intensitate în toate direcţiile şi sensurile.
La cristale, unde particulele sînt aşezate ordonat în reţeaua tridimensională, coeziunea variază cu direcţiunea, fiind mai puternică în direcţia şirurilor reticulare cu noduri mai dese şi mai slabă în direcţia şirurilor reticulare cu noduri mai rare.

După cum ştim, forţele care asigură această stare de echilibru spaţial sînt rezultantele unor forţe de atracţie şi a unor forţe de respingere.

Prin acţiuni mecanice exterioare acest echilibru poate fi deranjat, particulele componente putînd fi mai apropiate sau mai depărtate între ele, deplasate sau chiar despărţite unele de altele. Cristalul poate astfel suferi deformaţiuni cu modificarea volumului şi formei sau chiar ruperea unor părţi ale sale.

Aceste deformaţiuni depind de natura, intensitatea, direcţia şi sensul în care se exercită forţele exterioare.

Deplasarea particulelor componente, prin apropierea sau depărtarea lor unele de altele şi deci dilatarea şi contracţia cristalului, se poate produce şi prin acţiunea termică, dar consecinţele acesteia au fost reprezentate separat.

Aici ne vom referi numai la deformaţiile suferite de cristale sub acţiunea forţelor exterioare mecanice.

Dacă intensitatea forţelor mecanice exterioare nu depăşeşte anumite limite în raport cu forţele de coeziune, deformaţiunile au un caracter trecător şi reversibil. După încetarea cauzei care le-a produs, cristalul îşi recapătă forma şi volumul.
Acestea se numesc deformaţii elastice.

Dacă însă forţele mecanice exterioare depăşesc aceste limite, deformaţiile se menţin şi după încetarea cauzei care le-a produs, sînt ireversibile.
Aceste se numesc deformaţiuni permanente.

In cazul cînd în urma acestor deformaţiuni ireversibile se menţine şi în noua dispoziţie reticulară şi morfologică, o stare de coeziune a cristalului, deformaţiile se numesc deformaţii plastice.

In cazul cînd forţele mecanice exterioare au depăşit şi limita pînă la care mai era posibilă numai deplasarea particulelor în cadrul reţelei cristaline, cu păstrarea deci a coeziunii, se produce ruperea cristalului sau, cum se mai spune, se produc deformaţiuni rupturale

Cristalul se desmembrează prin desfacerea după anumite zone reticulare, prin clivaj, prin ruperea planelor reticulare transversal şi neregulat, prin spargere şi prin sgîriere.

1. ELASTICITATEA

Elasticitatea este deci proprietatea corpurilor, solicitate de acţiuni mecanice exterioare dirijate, de a se deforma şi de a-şi recăpăta apoi forma şi volumul

inițial, de îndată ce aceste forțe își încetează acțiunea.

Acționînd în sens contrar forțele de coeziune, aceste forțe crează tensiuni în cristal și deplasează particulele din nodurile rețelei în poziții noi, de echilibru nestabil.

Indată ce acțiunea forțelor externe încetează, tensiunea necompensată va readuce particulele în poziția lor inițială.

Elasticitatea este o proprietate fizică bivectorială sau tensorială, o proprietate care deși variază cu direcțiunea, are însă aceeași valoare în ambele sensuri ale aceleiași direcții.

Elasticitatea se păstrează numai pînă la o anumită limită pînă la care, forțele mecanice exterioare care se exercită asupra cristalului nu depășesc forțele interne de coeziune. Aceasta este limita de elasticitate, peste care, deformația devine ireversibilă, rămîne permanentă.

Dacă se taie dintr-un cristal o baghetă prismatică de lungime L, orientată după o anumită direcție și se supune, la tracțiune, atîrnînd de ea o greutate P, sau la compresiune, așezînd pe ea o greutate, bagheta va căpăta o alungire sau o scurtare, avînd lungimea L + l sau L - l.

Alungirea sau scurtarea l depinde, pe de o parte de dimensiunile baghetei, lungimea secțiunii, BD și de forța exercitată P, iar pe de altă parte, de compoziția, structura și direcția de tăiere a cristalului cercetat, exprimate printr-un coeficient $\mathcal{E}$:

$l = P \frac{L}{BD}$. , sau $\mathcal{E} = \frac{l.B.D}{L.P}$, în care l, B și D se exprimă în mm. L se exprimă în m și P în kgf. Coeficientul $\mathcal{E}$ este coeficientul de elasticitate.

<u>Coeficientul de elasticitate</u> $\mathcal{E}$ reprezintă deci alungirea în mm. a unei baghete cu lungimea de 1 m. și

secţiunea transversală de 1 mm^2, cînd este supusă la un efort de tracţiune sau compresiune de 1 kgf.

Pentru B = D = L = 1, 1 = P$\mathcal{E}$ sau $\mathcal{E} = \frac{1}{P}$ şi pentru

P = 1, $\mathcal{E}$ = 1.

Elasticitatea unui corp se mai apreciază şi prin forţa exprimată în kg., necesară pentru alungirea cu 1 mm. a unei baghete cu lungimea de 1 mm. şi secţiunea de 1 mm^2, adică dublarea ei. Acesta se numeşte modul de elasticitate şi se înseamnă cu E.

Modulul de elasticitate este inversul coeficientului de elasticitate.

Din ecuaţia de mai sus, $P = \frac{1}{\mathcal{E}}$, pentru 1 = 1,

rezultă că $E = P = \frac{1}{\mathcal{E}}$

Modulul de elasticitate exprimînd forţa necesară pentru alungirea corpului de 1000 mm. la m, deci dublarea lui, iar valori de 1000 ori mai mari decît coeficientul de elasticitate care se referă la alungirea de 1 mm. la m.

Pentru determinarea coeficientului de elasticitate, în afară de metoda prin tracţiune sau compresiune, se mai foloseşte şi o metodă în care bagheta de cristal rezemată la capete, este supusă îndoirii cu o greutate pe mijloc (fig.586).

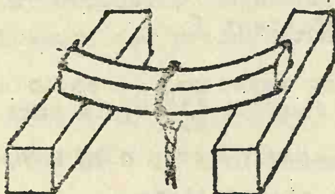


Fig. 586

Prisma se încovoaie pînă ajunge la un echilibru între forța P și forțele elastice ale cristalului. Coeficientul de elasticitate se deduce din săgeata de încovoiere η . măsurată cu ajutorul unui microscop catetometru, după formulă.

Coeficientul de elasticitate se mai poate determina și cu ajutorul undelor sonore pe baza unei relații bine definite care există

între frecvența acestor unde și elasticitate. Prin această metodă Savart a determinat în 1827 coeficientul de elasticitate pe diferite direcții la cristalele de cuarț, calcită și gips.

La corpurile amorfe coeficienții de elasticitate au aceeași valoare în toate direcțiile pe cînd la cristale variază cu direcțiunea.

Dacă se construiește suprafața înfășurătoare a vectorilor ce reprezintă coeficienții de elasticitate pe diferitele direcții, rezultă o suprafață de elasticitate a cărei secțiuni sînt tot curbe continui, cu maxime și minime, dar care nu mai sînt suprafețe elipsoidale, ca în cazul proprietăților optice, termice etc.

Suprafețele de elasticitate sînt suprafețe de ordinul IV-lea, mult mai complicate decît cele elipsoidale și care, reprezentînd o proprietate bivectorială, de aceeași intensitate în ambele sensuri opuse; au totdeauna centru de simetrie. In felul acesta, numărul claselor de simetrie pentru elasicitate, se reduce la 9; cîte o singură clasă la sistemele, cubic, hexagonal, rombic, monoclinic și triclinic și cîte două clase la sistemele tetragonal și trigonal.

In sistemul cubic suprafața de elasticitate are simetria clasei planaxiale și este caracterizată prin 3 coeficienți de elasticitate $\mathcal{E}L^4$, εL^3, $\mathcal{E}L^2$, care corespunde celor trei feluri de axe de simetrie.

La unele cristale ca, de ex. la CaF_2 şi NaCl coeficientul maxim de elasticitate corespunde cu L^3, cel mediu, cu L^2 şi cel minim cu L^4. Astfel, în cazul NaCl, $L^4 : L^3 : L^2 = 1,15 : 1,31 : 1,50$. Suprafaţa de elasticitate are forma unui balot cu colţurile şi muchiile rotunjite şi cu feţele concave ca în fig.587.

La unele cristale cubice, ca de ex. la alaun, maximele corespund cu L^4 şi minimele cu L^3. Suprafaţa de elasticitate are forma unui balot octaedric cu muchiile şi colţurile rotujite, avînd 6 proeminenţe convexe spre

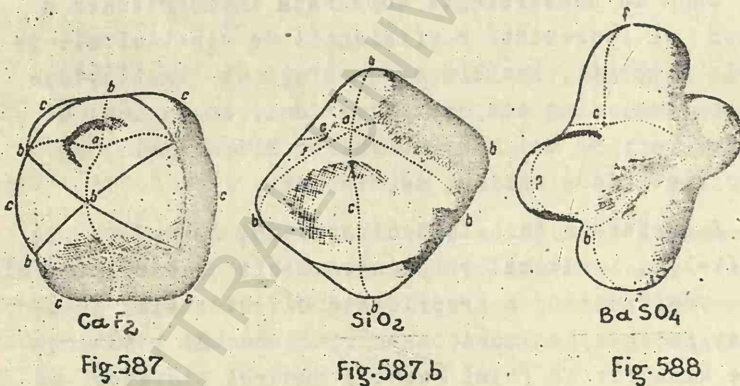
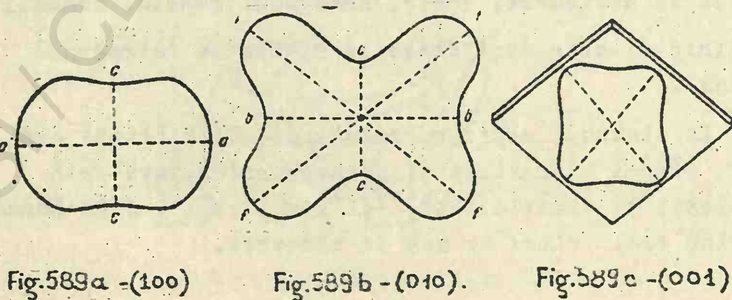


Fig.587 Fig.587.b Fig.588


Fig.589a -(100) Fig.589b -(010). Fig.589c -(001)

capetele axelor L^4 .In cazul baritinei proeminențele se desvoltă după cele 3 axe L^2 ș.a.m.d. (fig. 588).

Secțiunele perpendiculare pe axele L^3 sînt în ambele cazuri circulare.

Suprafața de elasticitate este cu atît mai complicată cu cît simetria este mai coborîtă.

Astfel, dacă pentru determinarea suprafeței de elasticitate la sistemul cubic au fost necesare 3 constante, la sistemul tetragonal sînt necesare 6 la sistemul rombic 9, iar la sistemul triclinic 21.

Elasticitatea poate fi reprezentată mai simplu prin curbe de elasticitate.

Acestea se construesc cu ajutorul vectorilor de elasticitate pe diferite direcții ale unui plan și reprezintă în fapt intersecția planului cu suprafața de elasticitate. Așa sînt,de ex. curbele de elasticitate ale baritinei pe fețele (100), (110) și (111) (fig. 589 a,b,c) sau cele de pe fețele de alaun și fluorină .

Figurile de elasticitate închise de aceste curbe exprimă simetria feței respective.

In deformațiile elastice se păstrează structura reticulară dar se modifică simetria. Astfel, prin alungirea după una din cele 4 axe ale unui cristal, acesta va căpăta simetria unui romboedru, deci va rămîne cu o singură axă L^3 ș.a.m.d.

Aplicațiile practice ale elasticității în determinarea mineralelor se bazează pe clasificarea acestora în patru grupe :

a. <u>mineralele cu limita mare de elasticitate</u>, care se pot îndoi puternic fără a-și pierde elasticitatea. De ex. micele.

b. <u>mineralele cu limită mică de elasticitate, care</u> se îndoiesc puțin sau rămîn îndoite, de ex. gipsul,talcul;

c. minerale care se îndoiesc ușor, au coeziune foarte mare, sînt maleabile și ductile, de ex. Au, Cu, Ag.

d. minerale cu limită de elasticitate mică și cu coeziune mică, care sînt casante, de ex. stibiul, cuarțul.

Prospectarea seismică a subsolului reprezintă o foarte importantă aplicație a elasticității.

Pe baza faptului că odată cu creșterea modulului de elasticitate al mineralelor și rocilor crește și viteza de propagare a undelor elastice, la contactul dintre două formațiuni diferite se vor produce schimbări în viteza de propagare, reflexie parțială etc. care pot fi înregistrate.

Prin această metodă se poate determina cu precizie adîncirea, conturul și grosimea unui corp de rocă sau minereu cu compoziția diferită de a mediului în care este localizat.

De ex. în rocile sedimentare afînate, viteza de propagare este mai mică de 2000 m/s pe cînd în rocile eruptive și cristaline este de cca. 5000 m/sec.

2. PLASTICITATEA

Unele cristale au proprietatea, ca la o acțiune mecanică exterioară orientată ce depășește cu puțin limita de elasticitate, să sufere o deformare permanentă fără a-și pierde coeziunea.

Asemenea cristale se spune că sînt plastice, iar deformările pe care le suferă se numesc deformații plastice.

Deformarea constă în deplasarea particulelor componente, una față de alta, într-un anumit plan sau într-o anumită direcție.

Dacă deplasarea se face în mod regulat, cu amplitudine constantă, prin alunecarea simplă a planelor, care capătă prin aceasta o poziție simetrică prin oglindirea

faţă de planele rămase nedeplasate, se produc aşa numitele macle mecanice sau macle de alunecare.

Dacă deplasarea planelor sau pachetelor de plane reticulare se face cu amplitudine diferită şi în mod cu totul neregulat, se produc translaţiile paralele.

2.1. Macle mecanice

Problema maclelor de alunecare a fost tratată în cadrul general al problemei maclelor. Aici vom reaminti doar experenţa lui Baumhauer şi vom căuta să explicăm mecanismul şi caracterul translaţiei prin care se formează aceste macle.

După cum am văzut, prin apăsarea cu o lamă ascuţită pe muchia polară a romboedrului de calcită, o parte a cristalului suferă o mişcare de alunecare, trecînd într-o poziţie simetrică (prin oglindire faţă de partea care rămîne fixă (fig .590).

Volumul porţiunii deplasate rămîne neschimbat.

Dacă luăm o secţiune principală care trece prin cele două muchii polare opuse ale romboedrului, ab şi od, precum şi poziţia simetrică în care s-a deplasat secţiunea romboedrului prin maclare, a'b' şi c'd' (fig. 591), constatăm că în urma acestor alunecări, laturile rombului şi toate dreptele paralele cu ele ca şi normala în O, respectiv în O' la secţiunea principală, iar toate dreptele paralele cu această normală au mai rămas cu aceeaşi lungime.

Volumul porţiunii deplasate rămîne neschimbat.

Constatăm în schimb că diagonala lungă c-a a rombului care reprezintă secţiunea devine, după maclare, diagonală scurtă c a', iar diagonala scurtă d b devine diagonală lungă d b'.
Aceste direcţii din secţiune au suferit cele mai mari modificări de lungime.

Considerînd o sferă cu centrul în O, care în secţiune apare sub forma unui cerc cu raza r, vom observa că toate secţiunile acestei sfere, paralele cu planul secţiunii principale devin, după deformare, elipse, iar sfera devine un elipsoid.

Punctele A,B,C,D şi O ale sferei ajung în punctele A',B',C',D', şi O' ale elipsoidului.
Deasemenea punctele E,G, şi H,I au ajuns în punctele E',G' şi H', I' tot pe elipsă.
Dar, pe cînd distanţele AO = OC=r s-au micşorat, devenind axe mici ale elipsei, A'O' = O'C' $< r$, iar distanţele BO=OD = r s-au mărit devenind axe mari ale elipsei, respectiv B'O'=O'D' $> r$ distanţele EO=OG= r şi HO=OI= r au rămas neschimbate, devenind E'O'=O'G'= r şi H'O' = O'I' = r, ca diametre ale unor secţiuni circulare.

Prima secţiune circulară corspunde cu planul paralel cu faţa a cărei diagonală este bc, iar a doua corespunde cu planul translaţie.

In aceste plane şi în toate planele paralele cu ele nu s-au produs deformări. Si după deformare, distanţele dintre nodurile acestor sisteme de plane paralele rămîn neschimbate.

După cum se vede, translaţia cu formarea de macle este o proprietate elipsoidală.

Maclarea mecanică poate fi considerată ca o alunecare progresivă a unor plane reticulare de-a-lungul unei anumite direcţii. Cu cît sînt mai depărtate planele reticulare de planul de alunecare, cu atît alunecarea este mai mare.

Amplitudinea alunecării este dată de unghiul dintre cele două poziţii ale normalei la planul de alunecare.

Alunecarea este polară se face într-un singur sens al direcţiei respective.

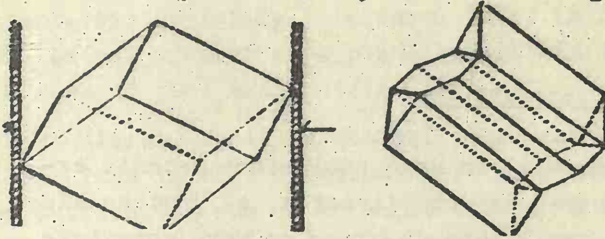


Fig. 590 a

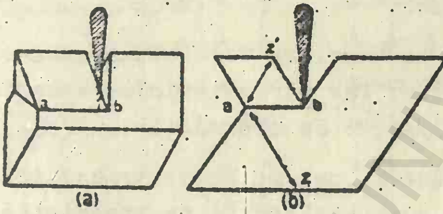


Fig. 590 b

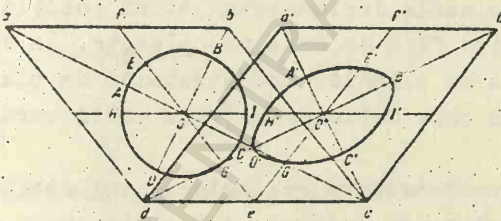


Fig. 591

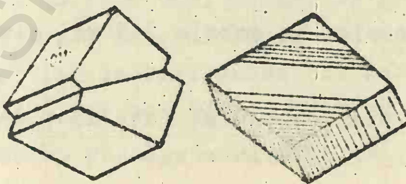


Fig. 592

Maclarea se poate repeta la acelaşi cristal de nenumărate ori, cum se întîmplă frecvent la calcita care a suferit presiuni tectonice. O asemenea maclă multiplă se numeşte maclă polisintetică (fig.592).

2.2. Translaţiile

La unele cristale, în urma unui efort mecanic exterior, exercitat într-o anumită direcţie, se produce alunecarea paralelă a unor strate de plane de mare densitate reticulară, fără ca prin acesta cristalul să-şi piardă coeziunea. El suferă numai o deformaţiune permanentă, care este o deformaţie plastică.

Planul, paralel cu care, se face alunecarea se numeşte plan de translaţie, iar direcţia în care se face alunecarea se numeşte direcţie de translaţie.

Dacă în cristal sînt mai multe asemenea direcţii, identic simetrice,toate vor fi direcţii de translaţie.

Dacă în cazul modificării mecanice alunecarea planelor reticulare se face în mod orientat şi progresiv, într-un singur sens, planele deplasate căpătînd poziţii simetrice prin oglindire faţă de cele nedeplasate, în cazul translaţiilor, alunecarea planelor sau stratelor de plane se face în direcţia în care acţionează forţa exterioară şi cu totul întîmplător.
Strate de plane de mare densitate reticulară, mai subţiri sau mai groase, se deplasează paralel, dar unele mai mult şi altele mai puţin, în mod neregulat.

Maclarea mecanică era polară; translaţia este bivectorială.
Alunecarea se poate face aici în ambele sensuri ale direcţiei.

Deplasarea unui plan reticular faţă de planul vecin se face totdeauna cu o perioadă întreagă sau cu un multiplu

întreg de perioade. De altfel, translaţiile nu sînt posibile, la cristalele ionice, decît după plane formate de ioni alternativ pozitivi şi negativi, care şi după deformare stau tot faţă în faţă, asigurînd menţinerea coeziunii cristalului. Aşa se întîmplă în cazul NaCl, la care translaţiile se pot produce după planele (110) în direcţia [1Ī0] ce corespund cu o axă L^2 (fig. 593).

Altfel, ionii de acelaşi semn, care s-ar afla faţă în faţă la mică distanţă, s-ar respinge şi cristalul s-ar desface,aşa cum se întîmplă tot la NaCl, după faţa (o10) în direcţia [100] paralelă cu o axă L^4 (fig.594).

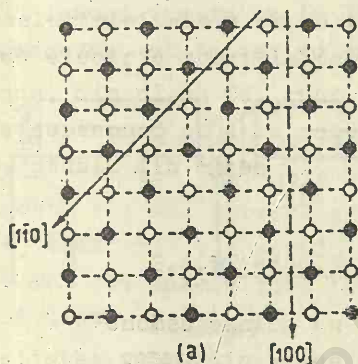


Fig. 593

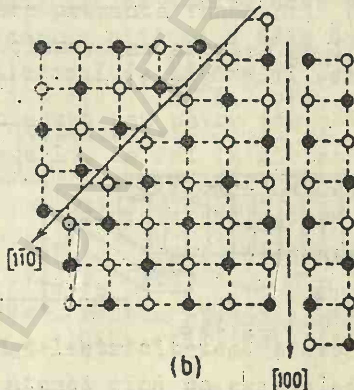


Fig. 594

Un exemplu foarte concludent de plasticitate îl prezintă gheaţa care cristalizează hexagonal-prismatic, cu axa L^6 orientată perpendicular pe suprafaţa apei liniştite din care se formează.

Dacă se taie trei prisme de gheaţă cu dimensiuni, de ex. 20 x 3 x 3 cm., din care una cu lungimea în direcţia axei L^6 iar celelalte două cu lungimea în direcţia perpendiculară, se pot face următoarele experienţe:

- Sprijinindu-se prima bară, care are fețele (0001) în direcția perpendiculară pe L^6, cu capetele pe două suporturi şi atîrnîndu-se pe mijlocul ei, cu ajutorul unei funii, o anumită greutate, se constată că în partea superioară se formează, cu încetul, o adîncitură în care se tot îngroapă funia, iar la partea inferioară se formează o îndoitură convexă.

Se produce translația stratelor de plane (0001), aşezată vertical, paralel cu planul în direcția căruia acționează greutatea (fig.595).

- Se sprijină acum cu capetele pe suporturi una din cele două prisme tăiate transversal, astfel ca planele (0001) să aibă o poziție orizontală şi se atîrnă iarăşi greutatea. Prisma se va încovoia ca un pachet de cartoane,

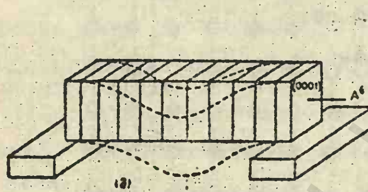


Fig. 595 a

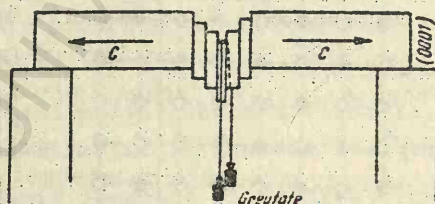


Fig. 595 b.
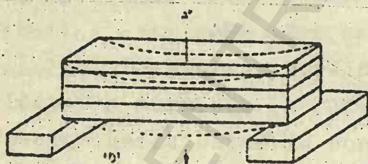


Fig. 596 a

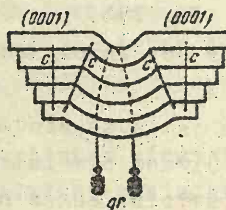


Fig. 596 b

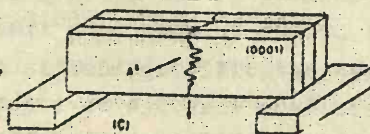


Fig. 537

dînd o săgeată de încovoiere care arată că pe această direcţie se produce o deformaţie elastică (fig.596).

- Dacă cealaltă bară transversală se aşează cu capetele pe suporturi, astfel ca planele (0001) să aibă o poziţie verticală, prisma nu se va mai îndoi ci, în cazul unei greutăţi mai mari, se va rupe direct (fig.597).

Pe baza plasticităţii se explică şi curgerea gheţarilor şi tot pe baza plasticităţii se explică îndoiturile şi încreţiturile cristalelor lamelare,cum sînt micele, cloritul etc., sau cutarea stratelor de sare care se observă uneori pe pereţii ocnelor.
Tot pe translaţie se explică pătrunderea sării geme în sîmburele cutelor diapire.

Maleabilitatea şi ductilitatea metalelor se explică deasemenea prin translaţii.
Prin laminare , planele de translaţie ale metalului se aşează cît mai paralel cu foile, iar prin tragere, planele de translaţie ale metalului căpătă o orientare din ce în ce mai puţin înclinată faţă de direcţia sîrmei sau firului tras.

La aur şi la metale asemănătoare structural, translaţia se produce după planele (111) şi după direcţia [101].

Translaţia depinde şi de temperatură. Prelucrarea metalelor se poate face şi la rece dar la cald se face mai uşor.

Tot aşa NaCl, la temperatura de 200°, poate fi uşor îndoită după direcţia planelor de translaţie (110).

2.3. Figurile de lovire şi de presiune

a. Figuri de lovire

Prin lovire,cu un vîrf ascuţit, sau prin apăsare, cu un vîrf rotunjit, pe suprafaţa unui cristal, se produc o serie de crăpături dispuse regulat în jurul punctului de lovire, după simetria feţei respective.

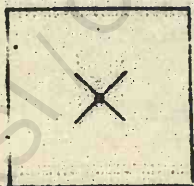
Aceste crăpături sînt tot consecința translațiilor care se produc în cristal în urma șocului mecanic pe care-l produce lovirea, iar, în unele cazuri, de-a lungul lor se formează și macle de alunecare.

Pe fața de cub a sării geme se produc două crăpături diagonale, paralele cu fețele de dodecaedru romboidal (110), care sînt, după cum am văzut, plane de translație (fig. 598).

Figurile de lovire pe fața de octaedru a sării geme au forma unei stele cu trei brațe formate de crăpăturile care sînt orientate tot în direcția fețelor (110), de dodecaedru romboidal (fig.599).

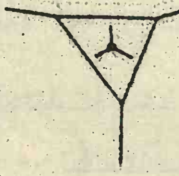
- Figurile de lovire pe fețele cristalului de calcită au forme diferite pentru diferitele sale fețe. Astfel, pe fețele (0001) figura este formată din trei linii care închid între ele unghiuri de 120°; pe fețele (10$\bar{1}$0) se formează o figură cu cinci linii, din care una paralelă cu diagonala mare a feței de romboedru, respectiv cu axa L^2, alta paralelă cu axa L^3 și două care sînt bisectoarele unghiurilor formate de primele.

- Pe fețele de romboedru (10$\bar{1}$1) se formează două drepte paralele cu muchia feței, care sînt legate prin striațiuni cu diagonala mare a feței (fig.600) Aceste striațiuni sînt macle polisintetice de alunecare.



a)

Fig.598



b)

Fig.599



a)



b)

Fig.600.

- Figurile de lovire pe o foaie de mica (monoclinic-pseudohexagonală) au forma unei stele cu 6 braţe, din care unul mai dezvoltat, paralel cu (010), care dă posibilitatea să se cunoască orientarea lamei de mică chiar atunci cînd lipseşte conturul propriu pseudohexagonal al cristalului, (fig. 601).

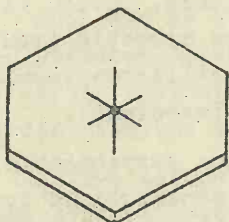


Fig. 601

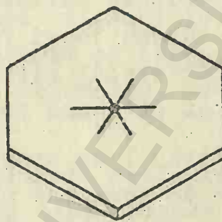


Fig. 602

b. <u>Figurile de presiune</u> sînt în general asemănătoare.

La cristalul de mică se produce şi în acest caz o stea cu 6 braţe, dar acestea sînt decalate cu 30^{0} faţă de cele din figura de lovire aşa încît crăpătura principală este perpendiculară pe (010) - (fig. 602).

3. PROPRIETATI RUPTURALE

3.1. Clivajul

Proprietatea pe care o au unele cristale de a se desface după fețele plane atunci cînd sînt supuse la o acțiune mecanică exterioară orientată care depășește coeziunea cristalului, se numește clivaj.

Coeziunea variază cu direcțiunea, putînd fi foarte mică pe o direcție și foarte mare pe direcția imediat învecinată. Cristalul clivează pe direcțiile de coeziune minimă și nu clivează pe direcțiile învecinate.

Clivajul se produce după plane perpendiculare pe direcțiile de coeziune minimă și se manifestă cu aceeași intensitate și atunci cînd acțiunea mecanică se exercită într-un sens, și cînd se exercită în sensul contrar al aceleiași direcțiuni.

Este deci o proprietate vectorială discontinuă și anume, o proprietate bivectorială.

Intr-un cristal pot exista mai multe direcții diferite de clivaj, în care clivajul se produce cu grade diferite de intensitate.

Astfel clivajul după fețele (100) ale sării geme este mult mai bun decît după fețele (110).

In toate direcțiile de clivaj echivalente din punct de vedere simetric clivajul se produce identic.

Planele de clivaj sînt plane de mare densitate reticulară și deci sînt fețe posibile de cristal și anume, fețe cu înclinări foarte mici, care au aproape exclusiv indici 1 și 0.

Mai întîi, Bravais, a observat că clivajul se produce paralel cu planele de cea mai mare densitate reticulară, în interiorul cărora, particulele sînt foarte

strîns legate şi deci pe direcţia perpendiculară în care acţionează forţele cele mai slabe de legătură.

Ulterior, Vulf, a observat că nu în toate cazurile clivajul cel mai bun se face după planele reticulare cele mai dense şi a ajuns la concluzia că nu numai factorii geometrici, de aranjare a particulelor în reţea, sînt cei care condiţionează clivajul ci, în mod determinant, clivajul este condiţionat de factorii electrostatici de legătură.

După cum se ştie, structura diamantului este identică cu structura blendei, cub centrat pe feţe, în interiorul căruia 4 atomi formează un tetraedru, ocupînd jumătate din golurile tetraedrice.

Intr-o astfel de reţea, planele reticulare cele mai dese sînt planele (111), după care urmează planele (110) şi apoi planele (100).

La cristalele de diamant, formate din atomi de acelaşi fel, clivajul cel mai bun se face într-adevăr, după regula lui Bravais, pe feţele (111).

La blendă însă, clivajul se face numai după planele (110).

Aici, după o mică deplasare a planelor (110), ajung faţă în faţă ioni cu acelaşi fel de sarcină, care se resping puternic, ducînd la desfacerea cristalului. Planele (111) fiind formate alternativ din ioni pozitivi şi negativi, vor veni totdeauna faţă în faţă, ioni de semn contrar, care se vor atrage puternic, nepermiţînd clivajul.
Acestea sînt însă, după cum a văzut, plane de translaţie.

La multe cristale se găsesc plane vecine formate din particule de acelaşi sems. Din cauza forţelor electrostatice de respingere care se exercită între acestea, clivajul se produce între astfel de plane. Astfel, la fluorină, perpendicular pe direcţia trigirei, există o succesiune de plane reticulare paralele formate, fie din ioni de Ca^{2+} fie de ioni de F^{-}, în ordinea:

. . . - Ca - F - F - Ca - F - F - Ca - . . .

Clivajul se produce între planele reticulare de fluor, după (111).

La cristalele din acelaşi fel de atomi dar cu diferite feluri de legături între particule, clivajul se produce între planele legate prin forţele electrostatice minime.

Astfel, la grafit, unde atomii sînt legaţi covalent în interiorul planelor reticulare şi cu forţe slabe, Van der Waals, între ele, clivajul se va produce cu mare uşurinţă între aceste plane,deci după (0001).

La unele cristale se găsesc între planele reticulare molecule de apă legate prin forţe Van der Waals. Aşa sînt moleculele de apă din stratele de $CaSO_4$, paralele cu (010) ale gipsului $(CaSO_4).2H_2O)$.

Gipsul clivează perfect după această faţă.

In mod asemănător se explică clivajul perfect după faţa (001) a muscovitului, $KAl_2 [Si_3AlO_{10}](OH)_2$, care este format din strate infinite de tetraedri $[Si_3AlO_{10}]$ legate între ele prin forţe Van der Waals şi avînd faţă în faţă ioni cu sarcină de acelaşi fel.

Clivajul este foarte mult folosit în determinarea mineralelor, atît macroscopic cît şi microscopic.

In acest scop s-au apreciat convenţional mai multe grade de clivaj, după uşurinţa cu care acesta se produce şi după calitatea feţelor care rezultă.

Unii autori stabilesc trei grade: de ex. clivajul perfect, bun şi inperfect; alţii şi mult mai frecvent, cinci grade: de ex. clivaj perfect, bun,potrivit , imperfect şi cu totul imperfect.

Clivajul perfect este considerat acela care se obţine uşor şi de pe urma căruia rezultă feţe perfect plane cu luciu metalic, adamantin sau sidefos.De obicei acest clivaj se obţine cu ajutorul unei lame ascuţite.Ex. mica şi gipsul.

Clivajul bun se obţine încă destul de uşor, feţele de clivaj sînt tot plane dar, la cristalele transparente, au luciu sticlos.
Acesta se obţine de obicei prin lovire uşoară cu ciocanul. Ex.galena,baritina.

Clivajul potrivit sau mijlociu se obţine mai greu, unele feţe de clivaj sînt plane, altele neregulate, dar lucioase.Ex.fluorina, feldspaţii după planele (110) şi (1$\bar{1}$0), piroxenii, după planele (110).

Clivajul imperfect sau slab se obţine printr-o acţiune mecanică mai puternică, iar feţele de clivaj nu mai sînt perfect plane. Ex.. sulful, apatita.

Clivajul cu totul neperfect sau foarte slab este acela care se obţine prin lovire mai puternică cu ciocanul şi la care planele de clivaj, destul de neregulate, abia se disting şi au luciu gras. Ex. turmalina, cuarţul, corindonul. Al_2O_3

Sînt însă diferenţe şi în cadrul aceleiaşi grupe. De ex. clivajul calcitei este mai bun decît al galenei şi s-ar încadra într-o categorie intermediară, de ex. clivajul foarte bun. Aproape fiecare autor are clasificarea lui, iar în practică se fac aprecieri cît mai nuanţate pentru mineralul care interesează şi de obicei comparative.

Dacă se clivează un cristal după toate direcţiile echivalente rezultă o formă care se numeşte formă de clivaj.Formele de clivaj pot fi forme închise şi forme deschise. De ex. clivajul cubic al sării geme şi clivajul pinocoidal al muscovitului.
După cum am văzut,la un cristal se poate produce clivajul şi pe mai multe direcţii diferite. In acest caz vor rezulta şi forme diferite de clivaj. De ex. la diamant va rezulta un octaedru, după (111) şi un dodecaedru romboidal, după (110).

Clivajul fiind o proprietate bivectorială, toate formele de clivaj vor avea centru de simetrie şi în fapt acestea se grupează în numai 7 clase de simetrie; cîte una pentru fiecare sistem.

Chiar şi numărul formelor de clivaj pentru fiecare sistem este foarte redus, aşa cum se vede din exemplele care urmează.

- In sistemul cubic se cunosc numai trei forme de clivaj, toate închise şi cu simetria clasei planaxiale:

Clivajul cubic, la sarea gemă, la galenă (fig. 603 a etc.;

Clivajul octaedric, la diamant, fluorină etc.;

Clivajul dodecaedric, la blendă etc.

- In sistemul hexagonal se cunoaşte clivajul pinacoidal (bazal), la beril etc. şi clivajul bipiramidal la piromorfit etc.

- In sistemul tetragonal sînt aceleaşi tipuri de clivaj: pinacoidal, la apofilit; prismatic la rutil şi bipiramidal, la anatas.

- In sistemul trigonal sînt două forme de clivaj: clivajul pinacoidal (bazal) la grafit etc. şi clivajul romboedric la calcită ş.a.

- In sistemul rombic: clivajul pinacoidal după cei trei pinacoizi la anhidrit; clivajul pinacoidal bazal la baritină şi clivajul bipiramidal la sulf.

- In sistemul monoclinic: clivajul pinacoidal (bazal) la mică, clivajul pinacoidal lateral (010) la gips şi clivajul prismatic la augit şi hornblendă.

- In sistemul triclinic: numai clivaj pinacoidal, ca la plagioclazi, unde se produce şi după (001) şi după (010).

Clivajul are o deosebită importanţă şi pentru recunoaşterea mineralelor pe secţiuni subţiri, la microscopul polarizant.
Şi prin această metodă se poate aprecia calitatea clivajului: clivajul perfect se distinge prin urmele de clivaj în formă de linii continui şi drepte; clivajul potrivit, prin linii întrerupte; clivajul imperfect prin linii mai mult curbe etc.

In afară de aceasta, mineralele cu mai multe direcţii de clivaj se pot precis identifica prin unghiul după care se interesectează liniile. Astfel unghiul dintre urmele de clivaj după (ī10) la amfiboli este de 124°, iar la piroxeni de 88° (fig.603 b,c).

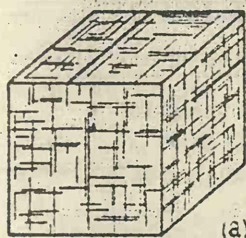
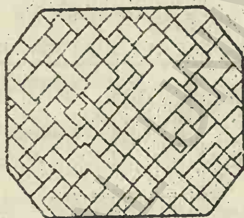


Fig. 603.



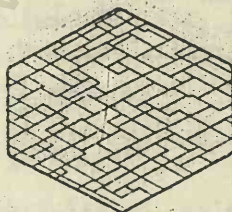


Fig.603

3.2. Spărtura. In determinarea mineralelor se foloseşte deasemenea observarea felului în care se produce spargerea lor la lovire care, de multe ori, este foarte caracteristică.

La cristalele cu clivaj perfect şi bun se observă clar pe fragmente feţele de clivaj.

Aşa se observă că se sfarmă în cuburi din ce în ce mai mici sarea gemă, galena, iar în romboedri calcita.

Cristalele cu clivaj slab se sparg în fragmente cu suprafeţe neregulate şi aspre, cu luciu gras. Spărturile cu suprafeţe curbe şi cu luciu gras, care se întîlnesc de ex. la cuarţ, la calcedonie şi la sticla vulcanică se numesc spărturi concoidale.

La argint şi alte metale native se întîlneşte o spărtură colţuroasă. La turmalină şi la corindon se produce o spărtură aşchioasă ş.a.m.d.

De la început s-a conceput duritatea ca rezistenţa la zgîriere a unui mineral cu altul. Dacă suprafaţa netedă a unui cristal este zgîriată de un colţ ascuţit al altui cristal, acesta din urmă are duritatea mai mare.

Mineralogul F.Mohs, comparînd în acest mod duritatea diferitelor minerale, a ales 10 minerale cu durităţi variate, de la cele mai mici la cele mai mari şi a constituit următoarea scară de durităţi, în care, alături de mineralele etalon ale lui Mohs mai sînt trecute şi alte minerale cu durităţi similare, care le pot înlocui.

Gradul de duritate	Mineralul etalon	Alte minerale ca durităţi similare
1	Talc, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	Grefit,caolin
2	Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Sulf,sare,aur,mică
3	Calcită $CaCO_3$	Dolomită,calcopirită
4	Florină, CaF_2	Siderită,pirotină
5	Apatită, $Ca_5[PO_4]_3(Cl,F)$	Magnetit,cromit,augit
6	Ortoză, $K[Si_3AlO_8]$	Pirită,hematită,rutil
7	Cuarţ, SiO_2	Zircon,turmalină
8	Topaz, $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$	Spinel
9	Corindon, Al_2O_3	-
10	Diamant C	-

Procedînd în modul arătat se stabileşte de ex. că un mineral care este zgîriat de cuarţ dar nu este zgîriat de ortoză are duritatea cuprinsă între 6 şi 7.

3.3. Duritatea

Un indice important, de mult timp şi foarte larg folosit în determinarea mineralelor, este duritatea.

Pentru o primă orientare asupra durităţii se mai folosesc în practică în afară de mineralele etalon şi alte mijloace care sînt în mod obişnuit la îndemîna cercetătorului de teren.

Astfel de ex.unghia zgîrie cristalele cu duritatea cuprinsă între 1 şi 2; sticla care are duritatea 5, este zgîriată de cuarţ dar nu este zgîriată de calcită, lama de oţel a unui briceag, care are duritatea 5,5 zgîrie apatita dar este zgîriată de cuarţ, iar ciocanul geologic este zgîriat de cuarţ, dar nu este zgîriat de calcită etc.

Mineralele au durităţi foarte diferite dar, în general, anumite clase de minerale se încadrează între anumite trepte de duritate din scara lui Mohs.

Astfel elementele native au, în general duritatea mai mică de 3,5.
Numai platina şi fierul au duritatea între 4 şi 5. Halogenurile au, în general, duritatea între 2 şi 4; Sulfaţii, între 2 şi 4; Carbonaţii, în general, au duritatea cuprinsă între 3 şi 4, dar carbonaţii metalelor alcaline ca şi, în general compuşii solubili, au durităţi sub 2. Sulfurile şi fosfaţii au durităţi cuprinse între 3 şi 5, iar silicaţii, între 6 şi 8.

Sînt însă numeroase excepţii.

După cum s-a constatat prin alte mijloace gradele de duritate din scara lui Mohs nu arată deloc ordinea crescătoare a durităţilor şi nici de cum valorile lor absolute. Diferenţele de duritate între două grade consecutive sînt foarte diferite. Astfel, diferenţa de duritate între calcită (3) şi fluorină (4) este foarte mică, pe cînd diamantul (10) este de 140 ori mai dur decît corindonul (9). De aceea, pentru aprecierea mai exactă a durităţilor se folosesc alte metode, care se bazează mai ales pe re-

zistenţa la zgîriere, la şlefuire, sfredelire şi percuţie a cristalelor.

a. Metoda prin zgîriere a lui Seebeck

Pornind de la observaţia lui Huyghens încă din sec. XVII-lea, cum că la acelaşi cristal, duritatea poate avea diferite valori în diferite direcţii, că prin urmare ca şi coeziunea,de care este strîns legată duritatea este o proprietate vectorială.Seebeck a construit un aparat numit sklerometru, cu care se poate măsura prin zgîriere, duritatea mineralelor pe diferite direcţii.

Aparatul (fig. 604) constă dintr-un cărucior care este tras pe un plan perfect orizontal cu ajutorul unei greutăţi (G) de o coardă trecută pe după un scripet.

Pe cărucior se află o mesuţă ce suportă cristalul (cr) cu faţa superioară plană, eventual lustruită. Mesuţa se poate întoarce în toate azimuturile în jurul unuiax vertical, astfel ca să se poată determina duritatea cristalului în toate direcţiile dorite.

Deasupra cristalului se găseşte un vîrf ascuţit de oţel foarte dur sau un diamant, fixat la un braţ de pîrghie de balanţă, deasupra căruia se găseşte un mic platan pe care se pot pune diferite ponderi (P), cu care se apasă vîrful ascuţit pe cristal.

Se încearcă cu ponderi crescînde care după ce sînt echilibrate cu greutăţi G sînt uşor depăşite astfel ca să ruleze căruciorul pe planul orizontal, iar vîrful ascuţit să lunece sau să sgîrie suprafaţa cristalului.

Se măreşte ponderea P pînă cînd la deplasarea căruciorului cu cristalul, acesta este zgîriat.

Mărimea ponderii P, cu care s-a obţinut zgîrierea, exprimă măsurarea durităţii în aceea direcţie. Răsucind cristalul se repetă astfel operaţiunea în celelalte direcţii de pe faţa respectivă.

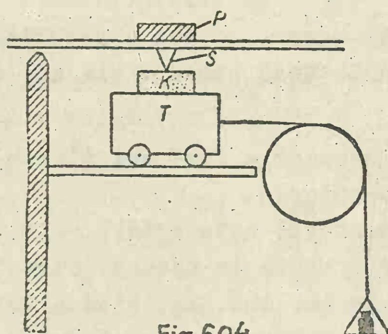


Fig.604

Dacă reprezentăm cu vectori valorile obţinute plecînd din acelaşi punct de pe faţă în toate direcţiile se obţine o curbă de duritate care înconjoară o figură cu simetrie cel puţin egală cu a feţei de cristal cercetate. Aşa cum se vede la muscovit (fig.605 a,b), la sticlă (605 c), la calcită (605 d) şi la NaCl (605 e).

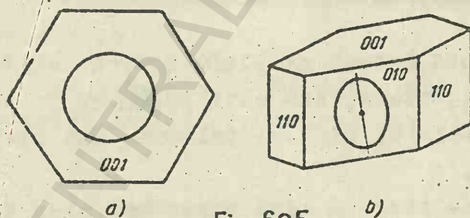
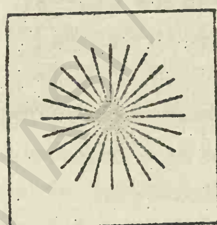
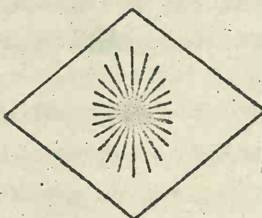


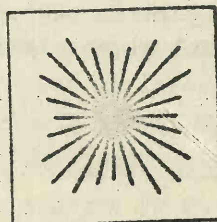
Fig. 605



Sticlă 605c



Calcită 605d



605e NaCl

In acest mod s-a constatat că duritatea este o proprietate vectorială şi că uneori acesta este polară, are valori diferite în cele două sensuri ale aceleeaşi direcţii.

Metoda lui Seebeck a fost mai tîrziu modificată de Pfaff în modul următor:

Vîrful diamantului este apăsat cu o pondere constantă P, cu care se execută în aceeaşi direcţie un număr mare de zgîrieturi, de ex. 100. Cîntărind cristalul înainte şi după operaţie se determină cantitatea şi deci volumul de pulbere de substanţă dislocată.

Efectuîndu-se aceeaşi operaţie în sens opus pe direcţia respectivă iar apoi pe diferitele direcţii ale feţei şi repetînd acest lucru pe toate feţele se stabileşte duritatea cristalului în diferite direcţii şi deasemenea duritatea relativă în comparaţie cu alte cristale care au fost supuse aceleiaşi operaţii.

b. Metoda prin şlefuire. Procedeul Rosiwal

In această metodă se şlefuieşte cristalul cu o pulbere de mare duritate, cum este pulberea de corindon, pe-o anumită suprafaţă, pînă ce pulberea îşi pierde calitatea de abraziv.
După intervalul de timp în care abrazivul şi-a pierdut calităţile se apreciază duritatea mineralului.

In procedeul Rosiwal se foloseşte o pulbere standard care se pune pe sticlă sau pe-o placă de oţel şi cu ajutorul ei se şlefueşte o anumită suprafaţă, de ex. 4 cm^2.
După ce pulberea şi-a pierdut caracterul abraziv se recîntăreşte mineralul, cîntărit şi în prealabil şi, din pon-

sklerometrul Seebeck
Pfaff Iagor

darea de cristal pierdut, se calculează volumul cu care s-a micşorat cristalul.

Inversul volumului dispărut, constituie duritatea relativă a mineralului.

In determinare intervin şi alţi factori ca presiunea, timpului, viteza de frecare etc. care fac ca rezultatele să varieze uneori de la o determinare la alta. Acest neajuns a fost determinat de Holmquist, întrebuinţînd în loc de placă de sticlă sau de oţel, o faţă a unui al doilea cristal cu duritatea cunoscută.

Inversul volumului pierdut de fiecare cristal dă raportul dintre durităţile celor două minerale supuse abraziunii în aceleaşi condiţiuni.

c. Metoda prin şlefuire, Pfaff-Iagar

Această metodă constă din efectuarea unor găuri de anumită adîncime în feţele mineralului.Pentru aceasta se foloseşte un burghiu prevăzut cu un vîrf de diamant sau de oţel foarte dur.

Duritatea mineralului se apreciază după numărul turaţiilor necesare pentru efectuarea găurei de dimensiuni standard.

d. Metoda prin percuţie

In această metodă se imprimă pe suprafaţa lustruită a obiectului studiat, o adîncitură cu ajutorul unor aparate numite durimetre larg introduse mai ales în industrie pentru determinarea durităţii la metale.

Durimetrele sînt prevăzute cu un dispozitiv de percuţie în vîrful căruia se găseşte un diamant în formă de piramidă tetragonală (metoda Brinell.

La apăsarea cu o anumită greutate a percutorului, se formează o gropiță a cărei dimensiuni sînt cu atît mai mari cu cît duritatea este mai mică. Pentru măsurători, aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de microscopie.

Duritatea în indici de microduritate, se exprimă în kg/mm^2 şi se calculează dintr-o formulă în care intră greutatea care apasă pe percutor şi dimensiunile gropiței formate.

In tabloul care urmează sînt date duritățile mineralelor etalon din scara lui Mohs, determinate prin aceste metode.

Tabelul comparativ al durităţilor mineralelor din scara lui Mohs.

Duritatea Mineralul	Mohs	Zgîriere	Şlefuire	Sfredelire	Percuţie
	1	2	3	4	5
Talc	1	2,3	0,03	-	2,40
Gips	2	9,5	1,25	0,04	36
Calcită	3	22,5	4,50	0,26	109
Fluorină	4	25,5	5	0,75	189
Apatită	5	35,5	6,50	1,23	536
Ortoză	6	108	37	25	595
Cuarţ	7	300	120	40	1120
Topaz	8	450	175	152	1427
Corindon	9	1000	1000	1000	2060
Diamant	10		140.000		10060

Comparînd gradele de duritate din scara lui Mohs cu durităţile determinante prin diversele procedee cantitative, se constată că mineralele etalon păstrează aceeaşi ordine în toate cazurile, însă rezultatele obţinute prin aceste procedee arată că intervalele dintre gradele de duritate din scara lui Mohs sînt foarte diferite între ele.

Diferenţe mai mici şi mai uniforme sînt la mineralele cu durităţi de la 1 la 4. Aici se face un salt important, dar creşterile, deşi mai importante, de la gradul 5 la 8, sînt totuşi destul de regulate. Intre duritatea 8 şi 9 se prezintă un salt şi mai important, iar de la 9 la 10 saltul este considerabil. Diamantul (D = 10) este, după metoda Rosiwal, de 140 ori mai dur decît corindonul (D = 9).

Paralelismul dintre răspîndirea mineralelor în scoarţa terestră şi scara de durităţi a lui Mohs fac această metodă foarte eficace în cercetările mineralogice preliminare.

Pentru determinări mai riguroase şi mai ales în scopuri industriale, celelalte metode sînt singurele indicate.

Şi aceste metode dau dealtfel tot o duritate relativă. Ele se referă, după cum s-a văzut la moduri diferite de acţiune împotriva coeziunii cristalelor.

Acest lucru iese în evidenţă chiar din compararea acestor determinări între ele.

Astfel de ex. la şlefuire, duritatea corindonului (9) este de 39 ori mai mare decît duritatea topazului (8), pe cînd la sfredelire este de numai 7 ori mai mare, la zgîriere de 2 ori mai mare, iar la percuţie abia de 1,4 ori mai mare.

Tot aşa, duritatea apatitei faţă de cea a fluorinei este la şlefuire de 1,2 ori mai mare, la sfredelire de 2,8 ori mai mare, iar la zgîriere şi la percuţie, aproximativ la fel, de 1,4 respectiv de 1,5 ori mai mare.

De aici rezultă că diferenţele de duritate nu corespund ca ordine nici între aceste metode. La metoda prin zgîriere, raportul dintre durităţile primei perechi de minerale este de 2,2 faţa de 1,4 cît este la metoda prin percuţie, pe cînd în cazul celei de-a doua perechi de minerale, aceste raporturi sînt aproape egale ba chiar inversate: 1,4 la 1,5.

Tot prin aceste metode s-a putut preciza cum variază duritatea cristalelor cu direcţia.

Astfel, în cazul ortozei (6) s-a stabilit, prin metoda Rosiwal, că duritatea pe faţa (100) este de 1,1 ori mai mare decît pe faţa (010) şi de 1,6 ori mai mare decît pe faţa (001), respectiv 27,7 : 25,7: 17,2.

Legătura dintre duritate şi clivaj, ambele proprietăţi care se manifestă prin acţiunea mecanică exterioară împotriva coeziunii, este evidentă.

Acest lucru se vede clar din compoziţia curbelor de duritate de pe faţa (100) a fluorinei şi sării geme.

In cazul sării geme, care are un clivaj cubic (fig.606) duritatea este minimă în direcţia axelor L^4 (1,18) şi maximă în direcţia axelor L^3(1,35). In cazul fluorinei, care are un clivaj octaedric, invers, duritatea după (111) este 2,85 iar după (100) este 3,05.

Pe o faţă de clivaj, duritatea nu variază în general cu direcţia.

In cazul unei feţe perpendiculare pe clivaj, duritatea este mai mare în direcţia perpendiculară pe urmele de clivaj şi mai mică în lungul urmelo[illegible] clivaj.

In cazul unei feţe oblice faţă de urmele de clivaj, duritatea este maximă în direcţia care merge dinspre unghiul obtuz spre cel ascuţit şi minimă în sens contrar (fig.607).

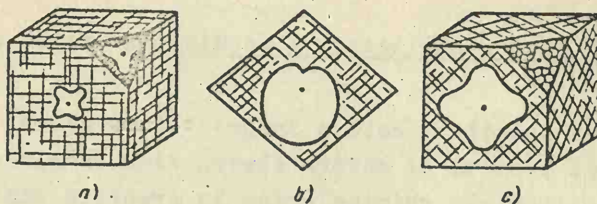
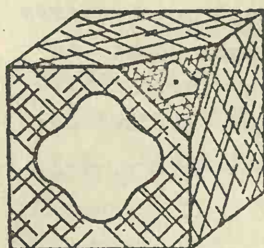


Fig. 606



maximum ← minimum →

Fig. 607.

Legătura dintre duritate și structura internă a cristalului este tot așa de strînsă ca și legătura dintre aceasta și coeziune.
Astfel, diferitele modificații polimorfe ale aceleiași substanțe au durități diferite. Un exemplu evident îl prezintă carbonul care ca diamant (cubic) are duritatea (10), iar ca grafit (trigonal) are duritatea 1.

Duritatea crește atunci cînd echidistanța dintre planele reticulare scade. Astfel distanța Na - F = 2,31 Å în cazul Na F iar duritatea este 3,2 pe cînd în cazul NaCl, echidistanța Na-Cl = 2,81 și duritatea este numai 2,5.

La echidistanțele egale sau apropiate duritatea crește odată cu creșterea valenței ionilor. Astfel dacă la NaF cu ioni monovalenți și cu echidistanța 2,3 Å duritatea era 3,2 , la CaO cu ionii bivalenți și cu distanța 2,4 Å foarte apropiată, duritatea este 4,5; la ScN cu ionii trivalenți și cu d = 2,2 duritatea este 7,5 iar la TiC, cu ioni tetravalenți și cu aceeași echidistanță duritatea ajunge la 8,9.

Legătura dintre duritatea şi densitatea este, de aceeaşi natură.

Greutatea specifică este o proprietate scalară care depinde pe de o parte de natura elementelor componente (ştiut fiind că elementele chimice cresc în greutate odată cu creşterea numărului lor de ordine în sistemul periodic), iar pe de altă parte depinde de densitatea reticulară.

Creşterea durităţii cristalelor odată cu creşterea greutăţii specifice se datoreşte în primul caz, numai în măsura în care creşterea numărului de ordine este însoţită de creşterea valenţei dar în al doilea caz se face tot datorită apropierii particulelor în reţeaua mai densă, aşa cum am văzut şi în cazurile anterioare.

BIBLIOGRAFIE DE BAZA

1. Betehtin,A.G. Mineralogiia. Moskva 1950.
2. Bragg L.,Claringbull,G.F. Crystal structures of minerals Trad.l.rusă,Moskva 1967.
3. Buckley,H.E. Crystal growth. Trad.l.rusă,Moskva 1967.
4. Buerger,M.J. Elementary Crystallography,London 1956.
5. Buţureanu,V.C. Cristalografie,Mineralogie,Petrografie Curs Univ.Iaşi,1924-1928.
6. Chaskolskaïa M. Les cristaux. Moskau 1939.
7. Codarcea Al. Mineralogie, p.I Cristalografia.Buc.196?.
8. Flint E.E. Naciala Kristallographii.Moskva 1952.
9. Griţaenko,G.S., Rudniţkaia,E.C., şi Gorşkov,A.I. Elektronnaia mikroskopia mineralov Moskva 1961.
10. Imreh Iosif Cristalografie.Bucureşti 1966.
11. Kleber W. Einführung in die Kristallographie ed.III Berlin 1959.
12. Laţiu,V.N. Cristalografia fizică. Buc.1958.
13. Onciu I. şi Zsakó I. Chimie fizică (2) Buc.1968.
14. Popescu,I.C. Cristalografie.Mineralogie.Buc.1968.
15. Raaz,F.U. u. Tertsch,H. Geometrische Kristallographie u. Kristalloptik.Wien 1939.
16. Roman Tiberiu Simetria. Buc.1963.
17. Savul Mircea Curs general de minerale şi roci.1928-1929.
18. Weyl H. Simetria.Trad.l.engleză.Ed.St.Buc. 1966.

T A B L A D E M A T E R I E

VOL.II

3. A TREIA PARTE

C R I S T A L O C H I M I A

Pag.

OBIECTUL SI IMPORTANȚA CRISTALOCHIMIEI 391

XIII. FACTORI CARE DETERMINĂ CARACTERUL REȚELEI CRISTALINE

1. Raze atomice și raze ionice 394
2. Dispoziția geometrică a sferelor 399
3. Numărul de coordonare 405
4. Polarizația ionică 411
5. Energia rețelei cristaline 417
6. Legăturile dintre particulele constitutive ale rețelei cristaline 423

XIV. TIPURI DE STRUCTURI

1. Rețele metalice 436
   1.1. Structuri homodesmice ale elementelor metalice 436
   1.2. Structuri heterodesmice ale elementelor metalice 437
   1.3. Structuri intermetalice homodesmice 438
   1.4. Structuri intermetalice heterodesmice 442
   1.5. Structuri metalice interstițiale 442
2. Rețele covalente 443
3. Rețele ionice 447
   3.1. Structuri izodesmice 447
   3.2. Structuri anizodesmice cu radicali biatomici . 453

3.3. Structuri mezodesmice 455
4. Rețele moleculare 461
4.1. Substanțe anorganice 461
4.2. Structura compușilor organici 463

XV. POLIMORFISMUL,IZOMORFISMUL ȘI MORFOTROPISMUL

1. Polimorfismul 465
2. Izomorfismul 473
2.1. Izomorfismul normal 473
2.2. Izomorfismul heterovalent 476
2.3. Substituțiile izomorfe 478
2.4. Distribuția spațială a diadochilor în rețea . . 481
2.5. Grade de izomorfism. Izotipie. Homeomorfism 484
2.6. Proprietățile cristalelor mixte 485
2.7. Serii izomorfe 487
3. Morfotropismul 489

4. A PATRA PARTE

C R I S T A L O G E N E Z A

XVI. CRISTALIZAREA

1. Cristalizare și recristalizare 493
2. Formarea cristalelor 495
2.1. Cristalizarea din topituri 495
2.2. Diagrame de faze. Cristalizarea din vapori . . . 500
2.3. Cristalizarea din soluții 506
3. Creșterea cristalelor 511

XVII. DISOLVAREA CRISTALELOR

1. Solubilitatea. Curbe de disolvare 537
2. Suprasaturarea soluțiilor 540
3. Disolvarea cristalelor. 540

4. Figuri de coreziune 544

5. Substituţia mestosomatică sau metasomatoza 546

XVIII. FORME DE DESVOLTARE SI CONCRESTERE A CRISTALELOR NATURALE

1. Cristalele unice sau monocristalele 548

2. Asociaţii de cristale de acelaşi fel 554

XIX. METODE PRACTICE DE OBTINERE A CRISTALELOR UNICE

1. Obţinerea cristalelor unice din soluţii 565

2. Obţinerea cristalelor unice din topituri 570

3. Obţinerea cristalelor prin electroliză 576

5. A CINCIA PARTE

C R I S T A L O G R A F I A F I Z I C A

A. O P T I C A C R I S T A L E L O R

XX. NOTIUNI PRELIMINARE

1. Caracteristicăle undei luminoase 585

2. Interferenţa luminii 588

3. Reflexia şi refracţia luminii în medii izotrope. . 589

4. Refracţia luminii în medii anizotrope 595

5. Determinarea indicilor de refracţie 596

6. Polarizaţia luminii 600

7. Microscopul polarizant 604

XXI. PROPAGAREA LUMINII PRIN CRISTALE

1. In cristale izotrope 607

2. In cristale anizotrope 609

2.1. Cristalele uniaxe 609

2.2. Cristale biaxe 614

XXII. STUDIUL CRISTALELOR CU MICROSCOPUL POLARIZAT . . . .

1.Studiul cristalelor în lumina paralelă.

1.1. Cu un singur nicol 621

1.2. Cu nicoli încrucişaţi 629

1.3. Variaţia birefringentei 641

1.4. Compensatoarele 645

2. Studiul cristalelor în lumină convergentă

2.1. Figuri de interferenţă la cristalele uniaxe 652

2.2. Semnul optic al cristalelor uniaxe . 660

2.3. Figuri de interferenţă la cristalele bioxe 662

2.4. Semnul optic al cristalelor bioxe. . . 668

2.5. Dispersia axelor optice 670

2.6. Unghiul axelor optice 677

3. Polarizaţia rotatoare

3.1. Activitate optică 679

3.2. Cristale dextrogire şi levogire . . . 681

3.3. Lame suprapuse 683

3.4. Simetria cristalelor optic active . . 683

3.5. Explicaţia activităţii optice 685

4. Masa universală Fedorov.

4,1,2,3. Principii, utilizare,construcţie 689

4.4 Direcţiile şi axele de rotire ale celor trei inele 692

4. 5 . Determinări ale formei şi poziţiei elementelor indicatricei 693

4. 6 . Determinarea semnului optic 699

4. 7 . Determinarea unghiului axelor optice . . 700

4. 8 . Determinarea poziţiei elementelor geometrice 700

4.9. Reprezentarea grafică a datelor 701

5. Studiul cristalelor opace la microscop . . . .

5. 1 . Microscopul calcografic 705

5. 2 . Cercetarea cristalelor 705

B. ALTE PROPRIETATI FIZICE ALE CRISTALELOR.

XIII. PROPRIETATILE TERMICE

1. Capacitatea de absorbţie 711

2. Conductibilitatea termică 712

3. Dilatarea termică 716

XXIV. PROPRIETATILE MAGNETICE SI ELECTRICE

1. Proprietăţile magnetice 719

2. Proprietăţile electrice 722

XXV. PROPRIETATILE MECANICE

1. Elasticitatea 734

2. Plasticitatea 740

3. Proprietăţile rupturale 750

CRISTALOGRAFIE

TRAIAN ADRICEANU

ANEXE.

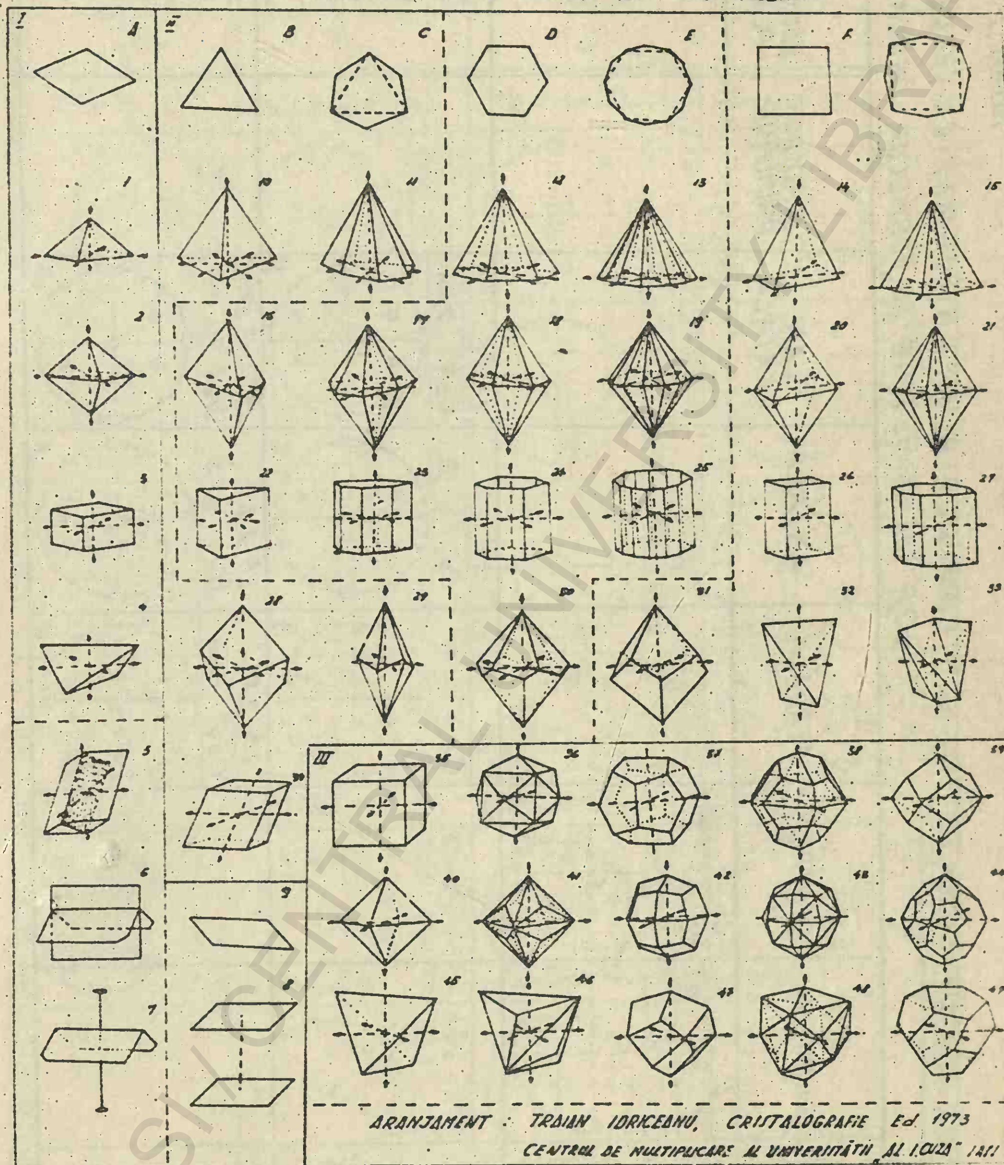
S I N T E Z E

1- Cele 49 forme simple de cristale.
2- Proiecţia stereografică a formelor generale,
3- continuare.
4- Formulele de simetrie ale celor 32 clase.
5- Reţelele Bravais.
6- Sistemul periodic al lui Mendeleiev
7- Sistemul periodic al elementelor, desfăşurat.
8- Raze ionice,
9- continuare; raze ionice.
10- EC-urile şi paragonii lui Fersman,
11- continuare.
12- Cele 230 de grupe spaţiale,
13- continuare,
14- continuare.

TABLOUL CELOR 49 FORME SIMPLE ALE CRISTALELOR - lista figurilor -

I A	II B	C	D	E	F	G
Contur rombic	Contur trigonal	Contur ditrigonal	Contur hexagonal	Contur dihexagonal	Contur tetragonal	Contur ditetragonal
1 piramida rombică	10 piramida trigonală	11 piramida ditrigonală	12 piramida hexagonală	13 piramida dihexagonală	14 piramida tetragonală	15 piramida ditetragonală
2 bipiramida rombică	16 bipiramida trigonală	17 bipiramida ditrigonală	18 bipiramida hexagonală	19 bipiramida dihexagonală	20 bipiramida tetragonală	21 bipiramida ditetragonală
3 prisma rombică	22 prisma trigonală	23 prisma ditrigonală	24 prisma hexagonală	25 prisma dihexagonală	26 prisma tetragonală	27 prisma ditetragonală
4 tetraedrul rombic	28 trapezoedrul trigonal	29 scalenoedrul ditrigonal	30 trapezoedrul hexagonal	31 trapezoedrul tetragonal	32 tetraedrul tetragonal	33 scalenoedrul ditetragonal
5 prisma monoclinică	34 romboedrul	III 35 cubul	36 tetra-hexaedrul	37 dodecaedrul pentagonal	38 didodecaedrul	39 dodecaedrul romboidal
6 diedrul planal	9 monoedrul	40 octaedrul	41 trigontri-octaedrul	42 tetragontri-octaedrul	43 hexa-octaedrul	44 pentagontri-octaedrul
7 diedrul axial	8 pinacoidul	45 tetraedrul	46 trigontri-tetraedrul	47 tetragontri-tetraedrul	48 hexa-tetraedrul	49 pentagontri-tetraedrul

TABLOUL CELOR 49 FORME SIMPLE ALE CRISTALELOR



Tabelul 2

CLASELE DE SIMETRIE

PROIECȚIA STEREOGRAFICĂ A ELEMENTELOR DE SIMETRIE ȘI FORMELOR GENERALE

CATEG. (AXA PR.)	SISTEMUL \ CLASA	PRIMITIVĂ	CENTRICĂ	PLANALĂ	AXIALĂ	PLAN-AXIALĂ	GIROIDO-PRIMITIVĂ	GIROIDO-PLANALĂ
INFERIOARĂ (L^1)	TRICLINIC	L^1; C_1 1 (1)	C; C_i $\bar{1}$ (2)					
INFERIOARĂ (L^1)	MONOCLINIC			P; C_s m (3)	L^2; C_2 2 (4)	$L^2 \Pi C$; C_{2h} 2/m (5)		
INFERIOARĂ (L^2)	ROMBIC			$L^2 2P$; C_{2v} mm (6)	$L^2 2L^2$; D_2 222 (7)	$L^2 \Pi 2L^2 2P^2 C$; D_{2h} 2/m mm (8)		

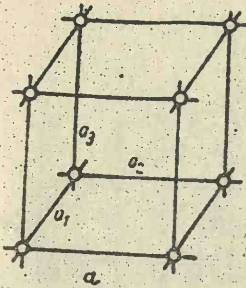
CAT.	SUPERIOARĂ	MIJLOCIE		
AXA	$3L^2 4L^3$	L^6	L^4	L^3
SIST.	CUBIC	HEXAGONAL	TETRAGONAL	TRIGONAL
PRIMITIVA	$3L^2 4L^3$; T; 23 (28)	L^6; C_6; 6 (21)	L^4; C_4; 4 (14)	L^3; C_3; 3 (9)
CENTRICĂ	$3L^2 4L^3_i 3\pi C$; T_h; m3 (29)	$L^6 \pi C$; C_{6h}; 6/m (22)	$L^4 \pi C$; C_{4h}; 4/m (15)	$L^3_6 C$; $C_{3i}=S_6$; $\bar{3}$ (10)
PLANALA	$3L^2 4L^3 6P$; T_d; $\bar{4}3m$ (30)	$L^6 6P$; C_{6v}; 6mm (23)	$L^4 4P$; C_{4v}; 4mm (16)	$L^3 3P$; C_{3v}; 3m (11)
AXIALĂ	$3L^4 4L^3 6L^2$; O; 43 (31)	$L^6 6L^2$; D_6; 622 (24)	$L^4 4L^2$; D_4; 422 (17)	$L^3 3L^2$; D_3; 32 (12)
PLANAXIALA	$3L^4 4L^3_i 6L^2 3\pi 6P^2 C$; O_h; m3m (32)	$L^6 6L^2 \pi 6P^2 C$; D_{6h}; 6/m mm (25)	$L^4 4L^2 \pi 4P^2 C$; D_{4h}; 4/m mm (18)	$L^3_i 3L^2 3P^2 C$; D_{3d}; $\bar{3}m$ (13)
GIROIDOPRIMĂ		$L^3_i = L^3 \pi$; C_{3h}; $\bar{6}$ (26)	L^4_i; S_4; $\bar{4}$ (19)	
GIROIDOPLANALA		$L^3_i 3L^2 3P$; D_{3h}; $\bar{6}m2$ (27)	$L^4_i 2L^2 2P$; D_{2d}; $\bar{4}2m$ (20)	

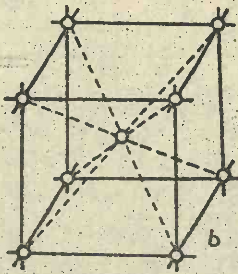
TABLOUL SINTETIC AL CELOR 32 CLASE DE SIMETRIE

Tabelul 1

Categoria de singonii	Sistemul și relația axială	Axa primitivă	Primitive	Centrice	Planale	Axiale	Planaxiale	Giroido-primitive	Giroido-planale
			L^n	$L^n + C$	$L^n + P$	$L^n + L^2$	$L^n + \frac{L^2}{P^2}$	L^n_{2ni}	$L^n_{2ni} + P$
Inferioară	Triclinic $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$ $a \neq b \neq c$	L^1	$L^1(-)$ Monoedrică C_1 1	C Pinacoidală C_i $\bar{1}$					
	Monoclinic $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	L^1			P Diedric planală C_s m	L^2 Diedric axială C_2 2	$\frac{L^2}{P^2} C$ Prismatică C_{2h} 2/m		
	Rombic $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $a \neq b \neq c$	L^2			$\underline{L^2}\, \bar{P'}\, \bar{P''}$ Rombo-piramidală C_{2v} mm	$L^2 L'^2 L''^2$ Rombo-tetraedrică D_2 222	$\frac{L^2}{P^2} \frac{L'^2}{P'^2} \frac{L''^2}{P''^2} C$ Rombo-bipiramidală D_{2h} mmm		
Mijlocie	Tetragonal $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $a = b \neq c$	L^4 / L^3_4	L^4 Tetragonal-piramidală C_4 4	$\frac{L^4}{\pi} C$ Tetragonal bipiramidală C_{4h} 4/m	$\underline{L^4}\, 2\bar{P}\, 2\bar{P}'$ Ditetragonal piramidală C_{4v} 4mm	$L^4 2L^2 2L'^2$ Tetragonal trapezoedrică D_4 42	$\frac{L^4}{\pi} \frac{2L^2}{2P^2} \frac{2L'^2}{2P'^2} C$ Ditetragonal bipiramidală D_{4h} 4/m mm	L^2_{4i} Tetragonal tetraedrică S_4 $\bar{4}$	$\underline{L^2_{4i}}\, \underline{2L^2}\, 2\bar{P}$ Ditetragonal scalenoedrică D_{2d} $\bar{4}$2m
	Hexagonal $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$ $a = b \neq c$	L^6 / $L^3_{6i} = \frac{L^3}{\pi}$	L^6 Hexagonal piramidală C_6 6	$\frac{L^6}{\pi} C$ Hexagonal bipiramidală C_{6h} 6/m	$\underline{L^6}\, 3\bar{P}^2\, 3\bar{P}'^2$ Dihexagonal piramidală C_{6v} 6mm	$L^6 3L^2 3L'^2$ Hexagonal trapezoedrică D_6 62	$\frac{L^6}{\pi} \frac{3L^2}{3P^2} \frac{3L'^2}{3P'^2} C$ Dihexagonal bipiramidală D_{6h} 6/m mm	$L^3_{6i} = \frac{L^3}{\pi}$ Trigonal bipiramidală C_{3h} $\bar{6}$	$\underline{L^3_{6i}}\, \underline{3L^2}\, 3\bar{P}$ Ditrigonal bipiramidală D_{3h} $\bar{6}$m2
	Trigonal $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$ $a = b \neq c$	L^3	L^3 Trigonal piramidală C_3 3	$L^3_6 C$ Romboedrică $C_{3i} = S_6$ $\bar{3}$	$\underline{L^3}\, 3\bar{P}$ Ditrigonal piramidală C_{3v} 3m	$L^3 3L^2$ Ditrigonal trapezoedrică D_3 32	$L^3_6 \frac{3L^2}{3P^2} C$ Ditrigonal scalenoedrică D_{3d} $\bar{3}$m		
Superioară	Cubic $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ $a = b = c$	$3L^2 4L^3$	$3L^2 4L^3$ Pentagon-tritetraedrică T 23	$\frac{3L^2}{3\pi} \underline{4L^3_6} C$ Didodecaedrică T_h m3	$3\underline{L^2_4}\, \underline{4L^3}\, 6\bar{P}$ Hexatetraedrică T_d $\bar{4}$3m	$3L^4 4L^3 6L^2$ Pentagontrioctoedrică O 43	$\frac{3L^4}{3\pi} 4L^3_6 \frac{6L^2}{6P^2} C$ Hexaoctoedrică O_h m3m		

REȚELE BRAVAIS





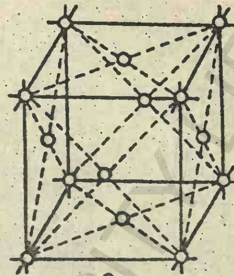


Fig. 291

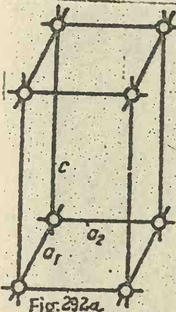


Fig. 292a

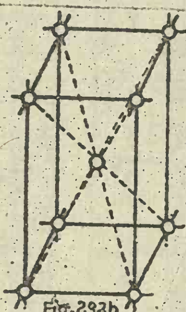


Fig. 292b

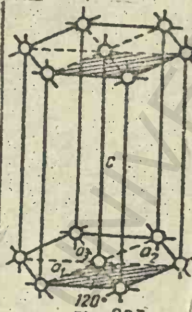


Fig. 293

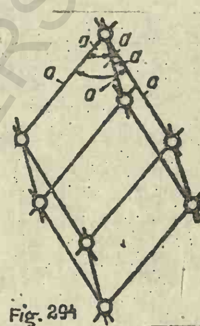
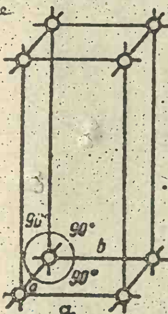
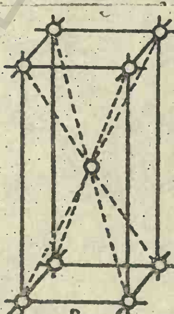


Fig. 294







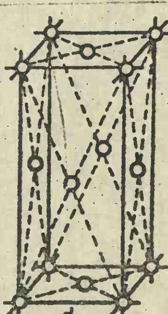


Fig. 295



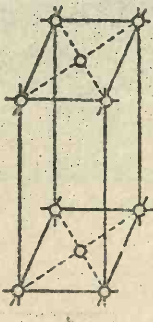


Fig. 296

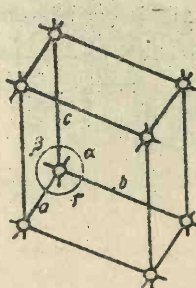


Fig. 297.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Forma desfăşurată.

																1 H 1,00	2 He 4,00	K	1
3 Li 6,94	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,01											7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18	L	2
11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06											15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,46	18 Ar 39,95	M	3
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,92	36 Kr 83,7	N	4
37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,92	54 Xe 131,3	O	5
55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57-71 La-Lu 138,92-174,99	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 184,0	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,0	84 Po 210	85 At	86 Rn 222	P	6
87 Fr	88 Ra 226,05	89-98 Aktinide 227																Q	7
Lantanide:		57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tm 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99			
Aktinide:		89 Ac 227	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 237	94 Pu 239	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Cn	100 Ct						

Tabelul periodic al elementelor
După Mendeleev

Perioada	Învelișuri electronice	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	O
		GRUPELE ELEMENTELOR										
1	K	H 1 1,0080						(H)				He 2 4,003
2	L K	Li 3 6,940	Be 4 9,013	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00				Ne 10 20,183
3	M L K	Na 11 22,997	Mg 12 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,066	17 Cl 35,457				Ar 18 39,944
4	N M L K	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	
	N M L K	29 Cu 63,54	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,95	35 Br 79,916				36 Kr 83,7
5	O N M L K	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc (99)	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	
	O N M L K	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92				54 Xe 131,3
6	P O N M L K	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La * 138,92	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23	
	P O N M L K	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At (210)				86 Rn 222
7	Q P O N M L K	87 Fr (223)	88 Ra 226,05	89 Ac ** 227	(Th)	(Pa)	(U)					

*** LANTANIDE**

58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm (147)	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tu 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99

**** ACTINIDE**

90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (241)	96 Cm (242)	97 Bk (243)	98 Cf (244)

Număr de ordine — 88
Simbol — Ra
Învelișuri electronice — Q P O N M L K
Greutatea atomică — 226,05

I

RAZELE IONICE ; EC-urile şi PARAGENII lui Fersman.

Ion	ri	Ec	Prg	Ion	ri	Ec	Prg	Ion	ri	Ec	Prg
Cs^{+}	1,65	0,30	0,2	Be^{2+}	0,34	2,65	2	Ir^{4+}	0,66	8,93	9
Rb^{+}	1,49	0,33	0,3	Tl^{3+}	1,05	3,45	—	Ru^{4+}	0,65	9,10	9
K^{+}	1,33	0,36	0,35	La^{3+}	1,22	3,58	—	Mn^{4+}	0,52	9,10	—
NH_4^{+}	1,43	0,37	—	Y^{3+}	1,06	3,95	4	Ge^{4+}	0,44	10,53	—
Tl^{+}	1,49	0,42	0,4	Cp^{3+}	0,99	3,98	4	C^{4+}	0,15	12,20	12
Na^{+}	0,98	0,45	0,5	In^{3+}	0,92	4,35	—	Nb^{5+}	0,69	13,60	—
Li^{+}	0,78	0,55	0,3	Sc^{3+}	0,83	4,65	4	Ta^{5+}	0,69	13,60	—
Ag^{+}	1,13	0,60	0,6	Cr^{3+}	0,64	4,75	8	P^{5+}	0,35	15,50	—
Au^{+}	1,37	0,65	—	Fe^{3+}	0,67	5,15	—	V^{5+}	0,40	15,12	5
Cu^{+}	0,96	0,70	0,7	Ti^{3+}	0,69	4,65	5	W^{6+}	—	19,35	—
Hg^{+}	?	0,93	0,2	Al^{3+}	0,57	4,95	7,5	Re^{7+}	—	28,10	9
H^{+}	0,1?	1,10	—	V^{3+}	0,65	5,32	—				
Ba^{2+}	1,43	1,35	1,2	Ga^{3+}	0,62	5,41	2				
Sr^{2+}	1,27	1,50	1,5	B^{3+}	0,20	6,00	—				
Pb^{2+}	1,32	1,65	1,5	Th^{4+}	1,10	6,80	6				
Ca^{2+}	1,06	1,75	2	U^{4+}	1,05	7,00	6	I^{-}	2,20	0,18	0,1
Mn^{2+}	0,91	2,00	3	Hf^{4+}	0,86	7,81	8	Br^{-}	1,96	0,22	0,2
Cd^{2+}	1,03	2,00	1,8	Zr^{4+}	0,87	7,85	8	Cl^{-}	1,81	0,25	0,3
Mg^{2+}	0,78	2,10	4	Sn^{4+}	0,74	7,90	8	H	1,54	0,32	0,1
Cu^{2+}	?	2,10	2	Pb^{4+}	0,84	7,95	—	F^{-}	1,33	0,37	0,4
Hg^{2+}	1,12	2,10	0,2	Si^{4+}	0,39	8,60	10				
Fe^{2+}	0,83	2,12	6	Ti^{4+}	0,64	8,40	9				
Co^{2+}	0,82	2,15	5	Mo^{4+}	0,68	8,50	9				
Ni^{2+}	0,78	2,18	8	Re^{4+}	0,68	8,90	—				
Zn^{2+}	0,83	2,20	2	Os^{4+}	0,67	8,90	9				

11

Ion	ri	Ec	Prg	Anion	ri	Ec	Prg
Te^{2-}	2,11	0,95	0,9	IO_3^-	3,55	0,14	—
Se^{2-}	1,91	1,10	1	NO_3^-	2,57	0,12	0,2
S^{2-}	1,74	1,15	1,3	ClO_4^-	2,36	0,21	—
O^{2-}	1,32	1,55	1,5	SH^-	1,99	0,23	—
Bi^{5-}	—	11,90	—	CN^-	1,93	0,25	—
Sb^{5-}	—	12,25	—	OH^-	1,33	0,37	—
As^{5-}	—	15,20	—	WO_4^{2-}	3,52	0,57	2
Sb^{3-}	1,95	2,30	—	MoO_4^{2-}	3,45	0,58	1
As^{3-}	1,70	2,65	2,5	CrO_4^{2-}	3,00	0,67	1
P^{3-}	1,65	2,70	—	SO_4^{2-}	2,95	0,68	0,5
N^{3-}	1,25	3,60	—	CO_3^{2-}	2,57	0,78	0,5
				PO_4^{3-}	3,00	1,50	2
				AsO_4^{3-}	2,95	1,53	—
				BO_3^{3-}	2,68	1,68	—
				ZrO_4^{4-}	3,50	2,30	—
				TiO_4^{4-}	3,28	2,45	—
				SiO_4^{4-}	2,90	2,75	4
				FeO_4^{5-}	3,25	3,85	5
				AlO_4^{5-}	3,15	4,00	6
				MgO_4^{6-}	3,40	5,30	—
				BeO_4^{6-}	2,90	6,00	—

I

RAZELE IONICE ALE ELEMENTELOR
(AHRENS, 1952).

Nr. crt.	Ion	Å	Nr. crt.	Ion	Å	Nr. crt.	Ion	Å
1	Ac^{3+}	1,18	22	Ce^{3+}	1,07	43	Ge^{4+}	0,53
2	Ag^{+}	1,26	23	Ce^{4+}	0,94	44	Hf^{4+}	0,78
3	Ag^{2+}	0,89	24	Cl^{5+}	0,34	45	Hg^{2+}	1,10
4	Al^{3+}	0,51	25	Cl^{7+}	0,27	46	Ho^{3+}	0,91
5	Am^{3+}	1,07	26	Co^{2+}	0,72	47	In^{3+}	0,81
6	Am^{4+}	0,92	27	Co^{3+}	0,63	48	Ir^{4+}	0,68
7	As^{3+}	0,58	28	Cr^{3+}	0,63	49	I^{5+}	0,62
8	As^{5+}	0,46	29	Cr^{6+}	0,52	50	I^{7+}	0,50
9	At^{7+}	0,62	30	Cs^{+}	1,67	51	K^{+}	1,33
10	Au^{+}	1,37	31	Cu^{+}	0,96	52	La^{3+}	1,14
11	Au^{3+}	0,85	32	Cu^{2+}	0,72	53	Li^{+}	0,68
12	B^{3+}	0,23	33	Dy^{3+}	0,92	54	Lu^{3+}	0,85
13	Ba^{2+}	1,34	34	Er^{3+}	0,89	55	Mg^{2+}	0,66
14	Be^{2+}	0,35	35	Eu^{3+}	0,98	56	Mn^{2+}	0,80
15	Bi^{3+}	0,96	36	F^{7+}	0,08	57	Mn^{3+}	0,66
16	Bi^{5+}	0,74	37	Fe^{2+}	0,74	58	Mn^{4+}	0,60
17	Br^{5+}	0,47	38	Fe^{3+}	0,64	59	Mn^{7+}	0,46
18	Br^{7+}	0,39	39	Fr^{+}	1,80	60	Mo^{4+}	0,70
19	C^{4+}	0,16	40	Ga^{3+}	0,62	61	Mo^{6+}	0,62
20	Ca^{2+}	0,99	41	Gd^{3+}	0,97	62	N^{3+}	0,16
21	Cd^{2+}	0,97	42	Ge^{2+}	0,73	63	N^{5+}	0,13

RAZE IONICE ; EC-urile şi paragenii lui Fersman.

Nr. crt.	Ion	Å	Nr. crt.	Ion	Å	Nr. crt.	Ion	Å
64	Na^{+}	0,97	90	Pu^{4+}	0,93	116	Ti^{3+}	0,76
65	Nb^{4+}	0,74	91	Ra^{2+}	1,43	117	Ti^{4+}	0,68
66	Nb^{5+}	0,69	92	Rb^{+}	1,47	118	Tl^{+}	1,47
67	Nd^{3+}	1,04	93	Re^{4+}	0,72	119	Tl^{3+}	0,95
68	Ni^{2+}	0,69	94	Re^{7+}	0,56	120	Tm^{3+}	0,87
69	Np^{3+}	1,10	95	Ra^{3+}	0,68	121	U^{4+}	0,97
70	Np^{4+}	0,95	96	Ru^{4+}	0,67	122	U^{6+}	0,80
71	Np^{7+}	0,71	97	S^{4+}	0,37	123	V^{2+}	0,88
72	O^{2+}	0,10	98	S^{6+}	0,30	124	V^{3+}	0,74
73	Os^{4+}	0,69	99	Sb^{3+}	0,76	125	V^{4+}	0,63
74	P^{3+}	0,44	100	Sb^{5+}	0,62	126	V^{5+}	0,59
75	P^{5+}	0,35	101	Sc^{3+}	0,81	127	W^{4+}	0,70
76	Pa^{3+}	1,13	102	Se^{4+}	0,50	128	W^{6+}	0,62
77	Pa^{4+}	0,98	103	Se^{6+}	0,42	129	Y^{3+}	0,92
78	Pa^{5+}	0,89	104	Si^{4+}	0,42	130	Yb^{3+}	0,86
79	Pb^{2+}	1,20	105	Sm^{3+}	1,00	131	Zn^{2+}	0,74
80	Pb^{4+}	0,84	106	Sn^{2+}	0,93	132	Zr^{4+}	0,79
81	Pd^{2+}	0,80	107	Sn^{4+}	0,71			
82	Pd^{4+}	0,65	108	Sr^{2+}	1,12			
83	Pm^{3+}	1,06	109	Ta^{5+}	0,68			
84	Po^{6+}	0,67	110	Tb^{3+}	0,93			
85	Pr^{3+}	1,06	111	Tb^{4+}	0,81			
86	Pr^{4+}	0,92	112	Te^{7+}	0,56			
87	Pt^{2+}	0,80	113	Te^{4+}	0,70			
88	Pt^{4+}	0,65	114	Te^{6+}	0,56			
89	Pu^{3+}	1,08	115	Th^{4+}	1,02			

TABLOUL CELOR 230 DE GRUPE SPATIALE. I

Sist. triclinic

Cl. pedială

C_1 — 1
C_1^1 — $P1$

Cl. pinacoidală

C_i — $\bar{1}$
C_i^1 — $P\bar{1}$

Sist. monoclinic

Cl. domatică

C_s — m
C_s^1 — Pm
C_s^2 — Pc
C_s^3 — Cm
C_s^4 — Cc

Cl. sfenoidală

C_2 — 2
C_2^1 — $P2$
C_2^2 — $P2_1$
C_2^3 — $C2$

Cl. prismatică

C_{2h} — $2/m$
C_{2h}^1 — $P2/m$
C_{2h}^2 — $P2_1/m$
C_{2h}^3 — $C2/m$
C_{2h}^4 — $P2/c$
C_{2h}^5 — $P2_1/c$
C_{2h}^6 — $C2/c$

Sist. rombic

Cl. piramidală

C_{2v} — mm
C_{2v}^1 — Pmm
C_{2v}^2 — Pmc
C_{2v}^3 — Pcc
C_{2v}^4 — Pma
C_{2v}^5 — Pca
C_{2v}^6 — Pnc
C_{2v}^7 — Pmn
C_{2v}^8 — Pba
C_{2v}^9 — Pna
C_{2v}^{10} — Pnn
C_{2v}^{11} — Cmm
C_{2v}^{12} — Cmc
C_{2v}^{13} — Ccc
C_{2v}^{14} — Amm
C_{2v}^{15} — Abm
C_{2v}^{16} — Ama
C_{2v}^{17} — Aba
C_{2v}^{18} — Fmm
C_{2v}^{19} — Fdd
C_{2v}^{20} — Imm
C_{2v}^{21} — Iba
C_{2v}^{22} — Ima

Cl. bisfenoidală

$D_2(V)$ — 222
D_2^1 — $P222$
D_2^2 — $P222_1$
D_2^3 — $P2_12_12$
D_2^4 — $P2_12_12_1$
D_2^5 — $C222_1$
D_2^6 — $C222$
D_2^7 — $F222$
D_2^8 — $I222$
D_2^9 — $I2_12_12_1$

Cl. bipiramidală

$D_{2h}(V_h)$ — mmm
D_{2h}^1 — $Pmmm$
D_{2h}^2 — $Pnnn$
D_{2h}^3 — $Pccm$
D_{2h}^4 — $Pban$
D_{2h}^5 — $Pmma$
D_{2h}^6 — $Pnna$
D_{2h}^7 — $Pmna$
D_{2h}^8 — $Pcca$
D_{2h}^9 — $Pbam$
D_{2h}^{10} — $Pccn$
D_{2h}^{11} — $Pbcm$
D_{2h}^{12} — $Pnnm$
D_{2h}^{13} — $Pmmn$
D_{2h}^{14} — $Pbcn$
D_{2h}^{15} — $Pbca$
D_{2h}^{16} — $Pnma$
D_{2h}^{17} — $Cmcm$
D_{2h}^{18} — $Cmca$
D_{2h}^{19} — $Cmmm$
D_{2h}^{20} — $Cccm$
D_{2h}^{21} — $Cmma$
D_{2h}^{22} — $Ccca$
D_{2h}^{23} — $Fmmm$
D_{2h}^{24} — $Fddd$
D_{2h}^{25} — $Immm$
D_{2h}^{26} — $Ibam$
D_{2h}^{27} — $Ibca$
D_{2h}^{28} — $Imma$

Sist. tetragonal

Cl. bisfenoidală

S_4 — $\bar{4}$
S_4^1 — $P\bar{4}$
S_4^2 — $I\bar{4}$

Cl. piramidală

C_4 — 4
C_4^1 — $P4$
C_4^2 — $P4_1$
C_4^3 — $P4_2$
C_4^4 — $P4_3$
C_4^5 — $I4$
C_4^6 — $I4_1$

Cl. bipiramidală

C_{4h} — $4/m$
C_{4h}^1 — $P4/m$
C_{4h}^2 — $P4_2/m$
C_{4h}^3 — $P4/n$
C_{4h}^4 — $P4_2/n$
C_{4h}^5 — $I4/m$
C_{4h}^6 — $I4_1/a$

Cl. scalenoedrică

$D_{2d}(V_d)$ — $\bar{4}2m$
D_{2d}^1 — $P\bar{4}2m$
D_{2d}^2 — $P\bar{4}2c$
D_{2d}^3 — $P\bar{4}2_1m$
D_{2d}^4 — $P\bar{4}2_1c$
D_{2d}^5 — $P\bar{4}m2$
D_{2d}^6 — $P\bar{4}c2$
D_{2d}^7 — $P\bar{4}b2$
D_{2d}^8 — $P\bar{4}n2$
D_{2d}^9 — $I\bar{4}m2$
D_{2d}^{10} — $I\bar{4}c2$
D_{2d}^{11} — $I\bar{4}2m$
D_{2d}^{12} — $I\bar{4}2d$

Cl. ditetr. piramidală

C_{4v} — $4mm$
C_{4v}^1 — $P4mm$

C_{4v}^2 — $P4bm$
C_{4v}^3 — $P4cm$
C_{4v}^4 — $P4nm$
C_{4v}^5 — $P4cc$
C_{4v}^6 — $P4nc$
C_{4v}^7 — $P4mc$
C_{4v}^8 — $P4bc$
C_{4v}^9 — $I4mm$
C_{4v}^{10} — $I4cm$
C_{4v}^{11} — $I4md$
C_{4v}^{12} — $I4cd$

Cl. trapezoedrică

D_4 — 42
D_4^1 — $P42$
D_4^2 — $P42_1$
D_4^3 — $P4_12$
D_4^4 — $P4_12_1$
D_4^5 — $P4_22$
D_4^6 — $P4_22_1$
D_4^7 — $P4_32$
D_4^8 — $P4_32_1$
D_4^9 — $I42$
D_4^{10} — $I4_12$

Cl. ditetr. bipiramidală

D_{4h} — $4/mmm$
D_{4h}^1 — $P4/mmm$
D_{4h}^2 — $P4/mcc$
D_{4h}^3 — $P4/nbm$
D_{4h}^4 — $P4/nnc$
D_{4h}^5 — $P4/mbm$
D_{4h}^6 — $P4/mnc$
D_{4h}^7 — $P4/nmm$
D_{4h}^8 — $P4/ncc$
D_{4h}^9 — $P4/mmc$
D_{4h}^{10} — $P4/mcm$
D_{4h}^{11} — $P4/nbc$
D_{4h}^{12} — $P4/nnm$
D_{4h}^{13} — $P4/mbc$
D_{4h}^{14} — $P4/mnm$
D_{4h}^{15} — $P4/nmc$
D_{4h}^{16} — $P4/ncm$
D_{4h}^{17} — $I4/mmm$
D_{4h}^{18} — $I4/mcm$
D_{4h}^{19} — $I4/amd$
D_{4h}^{20} — $I4/acd$

Sist. trigonal

Cl. piramidală

C_3 — 3
C_3^1 — $P3$
C_3^2 — $P3_1$
C_3^3 — $P3_2$
C_3^4 — $R3$

Cl. romboedrică

C_{3i} — $\bar{3}$
C_{3i}^1 — $P\bar{3}$
C_{3i}^2 — $R\bar{3}$

Cl. ditrig. piramidală

C_{3v} — $3m$
C_{3v}^1 — $C3m$
C_{3v}^2 — $C31m$
C_{3v}^3 — $C3c$
C_{3v}^4 — $C31c$
C_{3v}^5 — $R3m$
C_{3v}^6 — $R3c$

Cl. trapezoidală

D_3 — 32
D_3^1 — $C312$
D_3^2 — $C32$
D_3^3 — $C3_112$
D_3^4 — $C3_12$
D_3^5 — $C3_212$
D_3^6 — $C3_22$
D_3^7 — $R32$

Cl. ditrig. scalenoedrică

D_{3d} — $\bar{3}m$
D_{3d}^1 — $C\bar{3}1m$
D_{3d}^2 — $C\bar{3}1c$
D_{3d}^3 — $C\bar{3}m$
D_{3d}^4 — $C\bar{3}c$
D_{3d}^5 — $R\bar{3}m$
D_{3d}^6 — $R\bar{3}c$

Cl. bipiramidală

C_{3h} — $\bar{6}$
C_{3h}^1 — $C\bar{6}$

Cl. ditrig. bipiramidală

D_{3h} — $\bar{6}2m$
D_{3h}^1 — $C\bar{6}m2$
D_{3h}^2 — $C\bar{6}c2$
D_{3h}^3 — $C\bar{6}2m$
D_{3h}^4 — $C\bar{6}2c$

Sist. hexagonal

Cl. piramidală

C_6 — 6
C_6^1 — $C6$
C_6^2 — $C6_1$
C_6^3 — $C6_5$
C_6^4 — $C6_2$
C_6^5 — $C6_4$
C_6^6 — $C6_3$

Cl. bipiramidală

C_{6h} — $6/m$
C_{6h}^1 — $C6/m$
C_{6h}^2 — $C6_3/m$

Cl. dihex. piramidală

C_{6v} — $6mm$
C_{6v}^1 — $C6mm$
C_{6v}^2 — $C6cc$
C_{6v}^3 — $C6cm$
C_{6v}^4 — $C6mc$

Cl. trapezoidală

D_6 — 62
D_6^1 — $C62$
D_6^2 — $C6_12$
D_6^3 — $C6_52$
D_6^4 — $C6_22$
D_6^5 — $C6_42$
D_6^6 — $C6_32$

Cl. dihex. bipiramidală

D_{6h} — $6/mm$
D_{6h}^1 — $C6/mmm$
D_{6h}^2 — $C6/mcc$
D_{6h}^3 — $C6/mcm$
D_{6h}^4 — $C6/mmc$

Sist. cubic

Cl. pent. dodec. tetraedric

T — 23
T^1 — $P23$

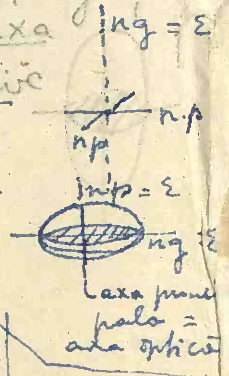
T^2 — F23	T_h^6 — Pa3	*Cl. pentagonicozitetraedrică*	*Cl. hexachisoctaedrică*
T^3 — I23	T_h^7 — Ia3		O_h — m3m
T^4 — P2₁3		O — 43	O_h^1 — Pm3m
T^5 — I2₁3	*Cl. hexachistetraedrică*	O^1 — P43	O_h^2 — Pn3n
Cl. diachisdodecaedrică		O^2 — P4₂3	O_h^3 — Pm3n
T_h — m3	T_d — $\bar{4}$3m	O^3 — F43	O_h^4 — Pn3m
T_h^1 — Pm3	T_d^1 — P$\bar{4}$3m	O^4 — F4₁3	O_h^5 — Fm3m
T_h^2 — Pn3	T_d^2 — F$\bar{4}$3m	O^5 — I43	O_h^6 — Fm3c
T_h^3 — Fm3	T_d^3 — I$\bar{4}$3m	O^6 — P4₃3	O_h^7 — Fd3m
T_h^4 — Fd3	T_d^4 — P$\bar{4}$3n	O^7 — P4₁3	O_h^8 — Fd3c
T_h^5 — Im3	T_d^5 — F$\bar{4}$3c	O^8 — I4₁3	O_h^9 — Im3m
	T_d^6 — I$\bar{4}$3d		O_h^{10} — Ia3d

[cri]stale — prop. optice

[I]ZOTROPE : Categorie sup. de singonie
Sist. cubic
| suprafața ce arată viteza de propagare este o sferă

ANIZOTROPE : 1) Categorie mijlocie de singonie
{ Sist. Pătratic
" Hexagonal
" Trigonal

| o direcție monorefringentă
Uniaxe
a) pozitive
b) negative

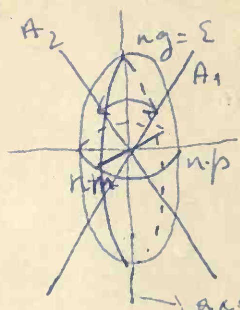


2) Categorie inferioară de singonie
{ sist. rombic
sist. monoclinic
sist. triclinic

| 2 direcții de monorefringență
Biaxe

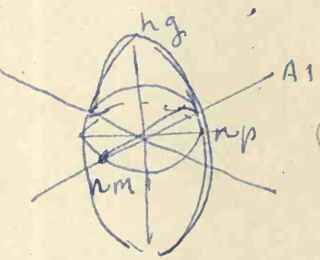
n.m = indicele mijlociu
tricla}

np – ng
nm – ng
np – nm



(+) ($A_1 \hat{O} A_2$ este < 90° : ∡ axelor optice

→ axe principale = axe optice (A_1O), (A_2O)



(–) ($A_1 \hat{O} A_2$ > 90° : ∡ axelor optice)

La cristale monoaxe



